Röntgenstrukturuntersuchungen am System Aluminiumchlorid - Pyridin

INAUGURAL - DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

von
Peter Pullmann
aus Frankfurt am Main

Frankfurt am Main
im März 1983

Röntgenstrukturuntersuchungen

am System

Aluminiumchlorid - Pyridin

INAUGURAL - DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

vorgelegt dem Fachbereich Chemie

der Johann Wolfgang Goethe-Universität

zu Frankfurt am Main

von

Peter Pullmann

aus Frankfurt am Main

Frankfurt am Main

im März 1983

UNIV.
LEIDEN
NBL

Gedruckt mit Genehmigung
des Fachbereichs Chemie der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

Dekan : Prof. Dr. D. Rehm
1. Gutachter: Prof. Dr. K. Hensen
2. Gutachter: Prof. Dr. H. Fueß

Tag der mündlichen Prüfung: 30.6.1983

Meiner Frau gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41523705_0026

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. KARL HENSEN,

danke ich herzlich für die hilfreiche Unterstützung und die großzügige Förderung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. HARTMUT FUESS gilt mein Dank für viele nützliche Hinweise und für sein wohlwollendes Interesse an dieser Arbeit.

Herrn Dr. GERHARD KLEBE möchte ich für die zahlreichen wertvollen Hinweise und Anregungen aus vielen fruchtbaren Diskussionen herzlich danken.

Herrn Dr. JAN WILLEM BATS danke ich besonders für die Betreuung der Vierkreisdiffraktometermessungen, sowie für seine stete Bereitschaft zur Diskussion.

Herrn Dr. KARLHEINZ TÖPEL gilt mein Dank für seine Gesprächsbereitschaft, insbesondere während der Einarbeitungszeit in das Gebiet der Röntgenstrukturanalyse.

Den Herren Diplomchemikern HANS-GEORG BURCKHARDT und HAMID HEYDARIAN danke ich für die sorgfältige Betreuung der Röntgenpulveraufnahmen.

Dem Hochschulrechenzentrum
der J.W. Goethe - Universität gilt mein Dank für
die großzügige Bereitstellung von Rechenzeit.

Frau ANNEGRET HAAKE danke ich für die sorgfältige
Ausführung der Fotoarbeiten.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Problemstellung	4
3.	Röntgenographische Einkristallstrukturuntersuchungen.	6
3.1.	Die Koordinationschemie des Aluminiums in seinen kristallinen Verbindungen	6
3.2.	Die monokristallin isolierten Verbindungen im System $AlCl_3$ - Pyridin	15
3.3.	Die Additionsverbindungen des $AlCl_3$ mit Pyridin	18
3.3.1.	Die Struktur des $AlCl_3Py_3$	18
3.3.2.	Die Struktur des $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$	26
3.3.3.	Die Kristallstrukturen der $AlCl_3$ - Pyridin - Addukte im Vergleich	36
3.4.	Die Hydrolyseprodukte	49
3.4.1.	Die Struktur des PyHCl	49
3.4.2.	Die Struktur des $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$	56
3.4.3.	Die Kristallstrukturen der Hydrolyseprodukte im Vergleich	65
4.	Röntgenographische Pulveruntersuchungen	72
4.1.	Anfertigung der Pulveraufnahmen	72
4.1.1.	Reaktionsprodukte aus benzolischer Lösung	72
4.1.2.	Reaktionsprodukte aus pyridinischer Lösung	75
4.2.	Diskussion der Pulveraufnahmen	77
4.2.1.	Berechnung von Röntgenpulverdaten aus Einkristall-strukturparametern	77
4.2.2.	Diskussion des Pulverdiagramms A (Produkt der $AlCl_3$-Pyridin Adduktdarstellung im Molverhältnis 1:2)	85
4.2.3.	Diskussion des Pulverdiagramms B (Produkt der $AlCl_3$-Pyridin Adduktdarstellung im Molverhältnis 1:1)	89
4.2.4.	Diskussion des Pulverdiagramms C (Produkt der $AlCl_3$-Pyridin Adduktdarstellung im Molverhältnis 1:∞)	92

5. Die Koordinationsgeometrien der $AlCl_3$-Addukte mit Lewis-Basen im Festkörper und in Lösung 96

6. Experimenteller Teil 100
6.1. Reinigung der Ausgangssubstanzen 100
6.2. Darstellung der $AlCl_3$-Pyridin Addukte 100
6.2.1. Adduktdarstellung in benzolischer Lösung 100
6.2.2. Adduktdarstellung in pyridinischer Lösung 101
6.3. Kristallzüchtung 102
6.3.1. Kristallzüchtung aus Lösung 102
6.3.2. Kristallzüchtung durch Sublimation 102
6.4. Auswahl und Präparation der Einkristalle 105
6.5. Bestimmung von Raumgruppe und Gittermetrik der Einkristalle 106
6.6. Sammlung und Aufarbeitung von Daten aus Einkristalldiffraktometermessungen 108
6.6.1. Vermessung von $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$, $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)$ und PyHCl 108
6.6.2. Vermessung von $AlCl_3Py_3$ 112
6.7. Lösung und Verfeinerung der Strukturen 112

7. Zusammenfassung 115

8. Tabellenanhang 119

9. Literaturverzeichnis 124

1. Einleitung

Die Halogenide des Aluminiums AlX_3 (X=F, Cl, Br, J) und seine organometallischen Verbindungen vom Typ AlR_nX_{3-n} (R=H, Alkyl, Aryl; X=F, Cl, Br, J; n=1 - 3) besitzen als Elektronenmangelverbindungen die Eigenschaften einer Lewis-Säure. Sie können mit ionischen bzw. neutralen Elektronendonatoren (Lewis-Basen) Additionsverbindungen eingehen [1,2,3]. Diese Eigenschaft wurde bereits im Jahre 1877 von FRIEDEL und CRAFTS [4] in einer Publikation über die Wechselwirkung zwischen Aluminiumchlorid und Benzol beschrieben. Die nach diesen Autoren benannte Alkylierungs- und Acylierungsreaktion, als auch die Polymerisationen, in denen das Komplexbildungsvermögen des Aluminiumchlorids von entscheidender Bedeutung ist, haben schon lange einen hohen Stellenwert in der organischen Synthesechemie [5,6]. Die röntgenstrukturanalytische Untersuchung einer kristallinen Friedel-Crafts-Zwischenverbindung, z.B. von Aluminiumchlorid mit Benzoylchlorid (1:1), zeigt das komplexierte Carbonyl-Sauerstoffatom in einem Abstand von 1.84 Å zum verzerrt tetraedrisch koordinierten Al-Zentralatom [7]. Für die Dimerisierung, Oligomerisierung und stereospezifische Polymerisierung von Olefinen werden bevorzugt Aluminiumverbindungen vom Typ $Al_2Me_nCl_{6-n}$ (Me=Methyl; n=2,3,4, 5,6) als sogenannte Ziegler-Katalysatoren [8] zusammen mit z.B. Nickel- [9] und Titanverbindungen [10] eingesetzt.

Bis heute sind zahlreiche Reaktionen von $Al_2R_nX_{6-n}$ -Verbindungen (R=H, Alkyl, Aryl; X=F, Cl, Br, J; n=0 - 6) mit Lewis-Basen, aber auch mit Lewis-Säuren, zu kationischen, anionischen und neutralen Additionsverbindungen in der Literatur beschrieben worden. Obwohl sich das AlF_3 in der Stärke seiner Lewis-Acidität durch die Tendenz zur Bildung von Polymeren deutlich von den übrigen Aluminiumhalogeniden unterscheidet [11], wurden inzwischen, vom vom $AlF_3.3\ H_2O$ ausgehend, (1:1)-Addukte mit Dimethylamin und Tributylamin dargestellt [12].

Über die Reihenfolge der relativen Lewis-Acidität der oben

genannten Aluminiumverbindungen existieren in der Literatur unterschiedliche Angaben. Diese Eigenschaft soll, entsprechend den Angaben von COTTON und WILKINSON [11], allgemein in der Reihe Halogenide > Alkyle > Hydride abnehmen. Ersetzt man in einer organometallischen Verbindung AlR_3 die Alkylsubstituenten nacheinander durch Chloratome, so fällt die Stärke der Lewis-Acidität aber in der Reihe $R_3Al > R_2AlCl > RAlCl_2$ [13].

Die koordinative Bindung in den (1:1)-Addukten $AlMe_3NMe_3$ [14], AlH_3NMe_3 [15], $AlCl_3NMe_3$ [16] und $AlMe_3PMe_3$ [17] ist auch in der Gasphase beständig, was anhand von Elektronenbeugungsexperimenten an diesen Substanzen gezeigt werden konnte. Das zentrale Metallatom ist in den genannten Verbindungen vierfach koordiniert. In diesen Koordinationstetraedern betragen die Adduktbindungslängen Al-N (in der erwähnten Reihenfolge) 2.099(10) Å, 2.063(8) Å und 1.945(35) Å. Unterstellt man einen Zusammenhang zwischen der Stärke einer Komplexbindung und dem Abstand zwischen den Zentren von Lewis-Säure und Lewis-Base, so ergibt sich anhand der Al-N-Bindungsabstände für die Trimethylamin-Addukte (1:1) folgende Reihenfolge in der Adduktbindungsstärke: $AlCl_3 > AlH_3 > AlMe_3$ (vergleiche oben). Ein Beispiel für eine Aluminiumverbindung mit einem Schwefelatom in der ersten Koordinationssphäre des Aluminiums ist das $AlBr_3SH_2$, das in seinem Einkristall ebenfalls eine verzerrte Tetraedergeometrie besitzt [18].

Bis heute sind in der Literatur keine Verbindungen des Typs AlR_nCl_{3-n} (R=H, CH_3, etc.) mit Elektronendonatoren im Molverhältnis 1:1 bekannt, die eine ionische Form im kristallinen Zustand besitzen. In Lösung dagegen weisen NMR-spektroskopische Untersuchungen auf zum Teil temperatur- und konzentrationsabhängige Gleichgewichte zwischen einer molekularen -, z.B. AlR_3L (L=Ligand), und einer ionischen Verbindungsstruktur, z.B. $(AlR_2L_2)^+ (AlR_2Cl_2)^-$, hin[19,20]. Für die Struktur der Additionsverbindung zwischen den Lewis-Säuren $AlCl_3$ und PCl_5 im Verhältnis 1:1 wird aufgrund von ^{31}P-NMR-Meßergebnissen in verschiedenen Lösungsmitteln angenommen, daß sie der Formel $(PCl_4)(AlCl_4)$ entspricht [21,22].

Das Aluminiumatom kann unter anderem in seinen Halogeniden über die vierfache Ligandenanordnung hinaus weitere Donormoleküle bis zum Erreichen der Koordinationszahl 6 anlagern. Die Molekülgeometrien der kristallinen (1:2)-Addukte (Säure : Base) entsprechen dabei i.a. einer trigonalen Bipyramide, wie z.B. im $AlCl_3(THF)_2$ [23] und im $AlH_3(NH_3)_2$ [24]. Eine Ausnahme stellt im System $AlCl_3$/MeCN (MeCN = Acetonitril) die Verbindung $(AlCl(MeCN)_5)(AlCl_4)_2$ dar, die sowohl im Festkörper als auch in Lösung das Al-Atom in einem verzerrt oktaedrischen Kation und in einem annähernd tetraedrischen Anion zeigt [25,26]. Die dreizähnige Lewis-Base 2,2',2"-Terpyridin bildet mit $AlCl_3$ eine Koordinationsverbindung mit einer verzerrt oktaedrischen Molekülgeometrie im kristallinen Zustand [27].

2. Problemstellung

Pyridin bildet über sein freies Elektronenpaar am Stickstoff mit den Aluminiumhalogeniden $AlCl_3$, $AlBr_3$ und AlJ_3 kristalline Koordinationsverbindungen von großer Stabilität im Vergleich zu anderen tertiären Aminen[28-33]. Der Betrag der Bildungsenthalpie zu (1:1)-Addukten zwischen AlX_3 und Pyridin fällt in der Reihe $AlBr_3 > AlJ_3 > AlCl_3$ [34]. Die Verbindungsbildung in bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen in diesem System ist abhängig von der Art ihrer Darstellung. Die (1:1)-, (1:2)- und (1:3)-Addukte von $AlCl_3$ und $AlBr_3$, sowie die (1:1)- und (1:3)-Verbindung von AlJ_3 mit Pyridin können aus den reinen Komponenten in kondensierter Phase dargestellt werden [34-36]. Dagegen wies SCHULZ [37] mittels kalorimetrischer Messungen in benzolischer Lösung nur die (1:1)- und (1:2)-Addukte von $AlCl_3$ und $AlBr_3$ mit Pyridin nach. Die entsprechenden Messungen für AlJ_3 brachten das überraschende Ergebnis einer (1:1)- und einer (1:4)-Verbindung.

Über die Koordinationsgeometrien der kristallinen AlX_3-Pyridin-Addukte gibt es in der Literatur nur wenige Informationen. Aufgrund von IR-spektroskopischen Meßergebnissen liegt das (1:1)-Addukt von $AlCl_3$ mit Pyridin im Festkörper anscheinend in einer verzerrt tetraedrischen Verbindung vor [38,39]. Dagegen sind die relativ hohen Leitfähigkeitswerte in der Schmelze dahingehend interpretiert worden, daß für diese Substanz eine ionische Form existiert [40]. Für einen ionischen Aufbau des $AlCl_3$-Pyridin-Addukts im Molverhältnis 1:2 sprechen der über 50° C höhere Schmelzpunkt dieser Substanz im Vergleich zu der (1:1)- sowie der (1:3)-Verbindung [34,41], wie auch Leitfähigkeitsmessungen in der Schmelze [40] und eine neuere IR-spektroskopische Untersuchung[42]. Die Aufklärung der Festkörperstruktur der zuletztgenannten Verbindung erscheint aufgrund der Tatsache besonders interessant, daß für (1:2)-Addukte des $AlCl_3$ mit einzähnigen N-Donatoren röntgenstrukturanalytisch am Aluminium sowohl die Koordination entsprechend einer trigonalen Bipyramide[43,44], als auch in ei-

einer ionischen Anordnung in Form von verzerrten Oktaeder- und Tetraedereinheiten [25,26] nachgewiesen wurde. Über das (1:3)-Addukt existiert bisher keine Literatur, die näheren Aufschluß über seine Molekülstruktur im Festkörper oder in Lösung gibt.

Zur Ermittlung von Koordinationsgeometrien der kristallinen Verbindungen im System $AlCl_3/C_5H_5N$ (C_5H_5N = Pyridin) ist im Rahmen dieser Arbeit die Röntgenstrukturanalyse angewendet worden. Die Röntgenbeugungsmethode bietet,ebenso wie die Elektronen- und die Neutronenbeugung, den großen Vorteil vor anderen Festkörperuntersuchungsverfahren, wie z.B. der IR-, Raman-, Mößbauer- und Festkörper-NMR-Spektroskopie, daß die (Lewis-)Säure-Base-Wechselwirkung anhand von Abstandsparametern diskutiert und mit den Geometrien ähnlicher Systeme verglichen werden kann. Allerdings ist die erfolgreiche Züchtung geeigneter Einkristalle eine grundlegende Voraussetzung zur Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Darstellung, Einkristallzüchtung und röntgenographische Kristallstrukturermittlung von $AlCl_3$-Pyridin-Additionsverbindungen mit verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen und die Röntgenpulveruntersuchung der Rohprodukte aus der Adduktdarstellung.

3. Röntgenographische Einkristallstrukturuntersuchungen

3.1. Die Koordinationschemie des Aluminiums in seinen kristallinen Verbindungen

Die Aluminiumhalogenide AlX_3 (X=F, Cl, Br, J) stellen mit Ausnahme des AlF_3 niedrig schmelzende Verbindungen dar. Im kristallinen Zustand lassen sich in dieser Verbindungsklasse für das Aluminium unterschiedliche Koordinationszahlen (KZ) beobachten. So bilden das AlF_3 [46,47] und das $AlCl_3$ [48-50] Ionengitter im Einkristall, in denen die Al-Atome annähernd oktaedrisch von jeweils sechs Halogenatomen umgeben sind, während das Kristallgitter des Bromids [51] einen inneren Aufbau aus dimeren Al_2Br_6-Moleküleinheiten mit vierfach koordinierten Al-Atomen zeigt. Diese dimeren Moleküle besitzen die Form von verzerrten Doppeltetraedern, die eine Kante gemeinsam haben. Al_2Br_6-Moleküleinheiten sind auch in Einkristallen des Komplexes $Al_2Br_6 \cdot C_6H_6$ [52] beobachtet worden, wobei zwischen den Komponenten Al_2Br_6 und C_6H_6 anscheinend nur eine lose Verknüpfung in der Art von van der Waals-Wechselwirkungen besteht. Eine Röntgenstrukturanalyse von AlJ_3-Einkristallen, die Anfang des Jahres 1982 veröffentlicht wurde [53], zeigt diese Verbindung nicht, wie bisher angenommen, aus Al_2J_6-Molekülen aufgebaut [54,57], sondern mit einer verzerrt kubisch dichtesten Jodpackung, in deren Tetraederlücken sich die Metallatome befinden. Im Gegensatz zu den Einkristallstrukturen des GaJ_3 und InJ_3 [53], die dimere M_2J_6-Moleküle enthalten, weist das AlJ_3 eine Kettenstruktur auf, die isotyp zum "asbestartigen" SO_3 [55] ist. In der Dampfphase [56-58], in der Schmelze [59] und solvatisiert in unpolaren Lösungsmitteln [60-63] sind aber von allen Aluminiumhalogeniden nur dimere Moleküle nachzuweisen. In diesen Dimeren kann die Bindung zwischen den Halogen- und den Aluminiumatomen als eine kovalente Verknüpfung betrachtet werden. Die Dissoziation der Dimeren in ihre monomeren Bestandteile erfolgt einerseits bei höheren Temperaturen in der Gasphase bzw. in Abhängigkeit von der Konzentration in Lösung, andererseits in Gegenwart von Lewis-Basen unter Bildung von Additionsverbindungen.

Vergleichbar mit der Molekülstruktur des Aluminiumbromids liegen die Verbindungen $AlMeCl_2$ [64] (Me=Methyl), $AlMe_3$ [65-67], $AlPh_3$ [68] (Ph=Phenyl) und $AlMe_2Ph$ [69] im Festkörper als Dimere vor. Die an beide Aluminiumatome geknüpften Brückenatome stellen im $(AlMeCl_2)_2$ zwei Chloratome und im $(AlMe_2Ph)_2$ jeweils ein Kohlenstoffatom des Phenylrings dar. Auch bei diesen metallorganischen Verbindungen wird bei der Bildung von Additionsverbindungen mit Lewisbasen die Brückenbindungsstruktur geöffnet.

In den kristallinen Addukten von AlX_3, AlR_3 (R=Alkyl, Aryl) und AlH_3 mit Donormolekülen, wie z.B. Sauerstoff- oder tertiären Stickstoffbasen, sind für Aluminium röntgenstrukturanalytisch die Koordinationszahlen 4, 5 und 6 ermittelt worden. So ist die Atomanordnung um das Aluminium verzerrt tetraedrisch in den Verbindungen $AlCl_3NH_3$ [70], $AlCl_3NMe_3$ [71], $AlMe_2JNMe_3$ [72], $AlMe_3MeCN$ (Acetonitril) [73], $AlMe_3NC_7H_{13}$ (Chinuclidin) [74], $AlH_3N(C_4H_9)_3$ (Tributylamin) [75], $AlCl_3OEt_2$ [76], $AlCl_3COClC_2H_5$ (Propionylchlorid) [77], $AlCl_3COClC_6H_4Me$ (o-, m-, p-Toluoylchlorid) [78], $AlCl_3COClC_6H_5$ (Benzoylchlorid) [7], $Al_2Me_6O_2(CH_2)_4$ (Dioxan) [79], $AlBr_3SH_2$ [18] und $Al_2Cl_6N_2S_2$ [80] (s. Abb. 3.1).

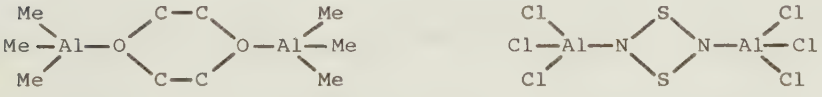


Abb. 3.1
Die Verbindungen $Al_2Me_6O_2(CH_2)_4$ [79] und $Al_2Cl_6N_2S_2$ [80].

Ein interessantes Beispiel für eine seltene Ligandengruppierung am Aluminium sind die Addukte von $Al(BH_4)_3$ mit NMe_3 [81-83], NH_2Me [84] und NH_3 [85,86] im Molverhältnis 1:1. Röntgenstrukturanalysen an Einkristallen von $Al(BH_4)_3NMe_3$ zeigen, daß bei Raumtemperatur die Anordnung der Bor- und Stickstoffatome um das Aluminium, ohne Berücksichtigung der Wasserstoffatome, annähernd tetraedrisch ist. Bei tiefen Temperaturen (-160°C) dagegen weichen die Valenzwinkel stark von den idealen Winkel-

beträgen im Tetraeder ab und lassen sich, unter Einbeziehung der Wasserstoffatome, als Diederwinkel einer verzerrten pentagonalen Bipyramide interpretieren. Diese für das Aluminium ungewöhnliche Koordinationsgeometrie wird durch entsprechende Untersuchungen bei Raumtemperatur der Addukte $Al(BH_4)_3NH_2Me$ [84], $Al(BH_4)_3NH_3$ [85,86] und $Al(BH_4)_3AsMe_3$ [83] bestätigt. Die Diskussion über die Größe des Beitrags aller Al-H-B Wasserstoffbrückenatome zu einer Bindung zwischen beiden Metallatomen scheint noch nicht abgeschlossen zu sein. Eine Erweiterung der ersten Koordinationssphäre am Al-Atom über die Zahl 6 hinaus wird bei dieser Verbindungsklasse aber nicht angenommen.

In den 1:2 Addukten sowohl von $AlCl_3$ mit NMe_3, PMe_3 [43], $NHMe_2$ [44,45] und mit Tetrahydrofuran (THF) [23], als auch von AlH_3 mit NH_3 [24] und mit N,N,N',N'-Tetramethylendiamin [87] entspricht der Aufbau der ersten Koordinationssphäre um das Al-Atom einer verzerrten trigonalen Bipyramide (KZ=5). Die Ligandenatome Stickstoff, Phosphor und Sauerstoff sind dabei bi-axial angeordnet. Die Verbindung von AlH_3 mit N,N,N',N'-Tetramethylendiamin [87] bildet im Festkörper unendlich lange Ketten aus.

Die Kristallstruktur des Aluminosiloxans $C_8H_{24}Al_3Br_5O_6Si_4$ [88] (siehe Abb. 3.2) bietet ein Beispiel für die gleichzeitige Existenz einer vier- und einer fünffachen Koordination am Aluminium im gleichen Molekül. Während zwei Al-Atome nahezu tetraedrische Valenzwinkel zu jeweils zwei Brom- und Sauerstoffatomen aufweisen, ist das dritte, zentrale Al-Atom fünffach gebunden. Diese Anordnung der vier Sauerstoffatome und des einen Bromatoms um das Aluminium kann als eine Übergangsform zwischen einer trigonalen Bipyramide und einer quadratischen Pyramide angesehen werden.

Vergleichbar mit der geometrischen Anordnung in dem erwähnten Aluminosiloxan ist die Molekülstruktur des $Al_3Cl_5(OPr\text{-}iso)_4$ [89] (OPr-iso = iso-Propylat). Auch in diesem Fall mit einem zentralen, fünffach koordinierten Al-Atom entsprechen die Diederwinkel

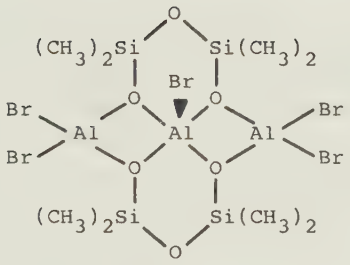


Abb. 3.2
Die Molekülgeometrie im Aluminosiloxan [88].

einem pentagonalen Koordinationspolyeder, das mehr der Anordnung einer tetragonalen Pyramide entspricht (siehe Abb. 3.3).

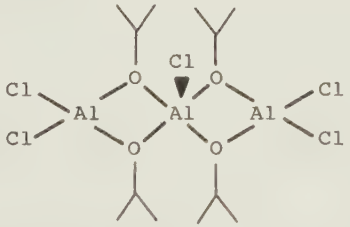


Abb. 3.3
Die Verbindung $Al_3Cl_5(OPr\text{-}iso)_4$ [89].

Aluminium mit der Koordinationszahl 6 kann neben molekularen ($AlCl_3$(2,2',2"-Terpyridin)) [27] auch ionische Strukturen ausbilden. Im cis-($AlCl_2$(2,2'-Dipyridin)$_2$)Cl [90] und im cis-($AlCl_2$(OPr-iso)$_4$)Cl [91] befindet sich das Zentralatom in einem oktaedrischen Kation. Im ($AlCl(MeCN)_5$)($AlCl_4$)$_2$ [25] zeigt sich das Aluminium, zusätzlich zur verzerrten Oktaedergeometrie des Kations, im $AlCl_4^-$-Anion in einer annähernd tetraedrischen Umgebung. Ebenfalls sechsfach koordiniert ist das Al-Atom in den Verbindungen $AlCl_3.6\ H_2O$ [92] und $Cs_2(Al(NO_3)_5)$ [93], mit ausschließlich Sauerstoffatomen in der ersten Koordinationssphäre.

Neben den in der Literatur schon lange bekannten Festkörperstrukturen mit den Aluminat-Anionen AlH_4^- [94-96], AlF_4^- [97] und $AlCl_4^-$ [98-111] können auch die Ionen $Al_2Cl_7^-$ [107] und $Al_2Br_7^-$ [113,114] im Einkristall nachgewiesen werden. Neueste Röntgenstrukturuntersuchungen von THEWALT et al. [115] belegen die Existenz weiterer Formen von Aluminat-Anionen im Einkristall neben den bereits genannten $AlCl_4^-$ - und $Al_2Cl_7^-$ -Ionen. Die Bildung der Spezies $(Al_3Cl_8O)^-$ und $(Al_4Cl_{10}O_2)^{2-}$ erfolgt offenbar unter Beteiligung von Spuren Wasser während der Umsetzung bzw. der Aufarbeitung der Reaktionsgemische bei der von FISCHER et al. [6] ausgearbeiteten reduzierenden Friedel-Crafts-Synthese. In beiden Anionen sind die Sauerstoffatome annähernd trigonal von Al-Atomen umgeben (siehe Abb. 3.4). Während im $(Al_4Cl_{10}O_2)^{2-}$ alle Al-Atome eine verzerrte Tetraeder-Geometrie aufweisen, ist im $(Al_3Cl_8O)^-$ ein Al-Atom in einer annähernd trigonal bipyramidalen Anordnung fünffach, die restlichen vierfach koordiniert.

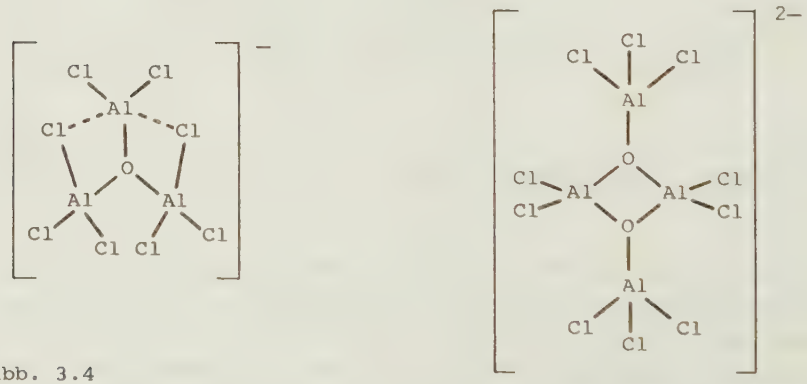


Abb. 3.4
Die Anionen $(Al_3Cl_8O)^-$ und $(Al_4Cl_{10}O_2)^{2-}$ (Lit. 115)

Eine weitere Klasse von Aluminat-Anionen stellen im Bereich der metallorganischen Verbindungen die von ATWOOD und Mitarbeitern röntgenstrukturanalytisch untersuchten, salzartigen Substanzen vom Typ $M^+(AlMe_3X)^-$ (M=K, Cs, Rb, NMe_4; X=N_3, CN,

J) [116-119] und $M^+(Al_2Me_6X)^-$ (M=Na, K; X=H, F, N_3, SCN) [120-124] dar. In allen diesen Anionen ist das Aluminium verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Anionen des Typs $(Al_2Me_6X)^-$ weisen eine Al-X-Al-Brückenbindung auf, die bei den Spezies $(Al_2Me_6H)^-$ und $(Al_2Me_6F)^-$ linear, beim $(Al_2Me_6N_3)^-$ dagegen gewinkelt ist (siehe Abb. 3.5). Die Struktur der Al-X-Al-Brücke ist beim $(Al_2Me_6N_3)^-$ und beim $(Al_2Me_6SCN)^-$ grundsätzlich verschieden. Während in dem zuletzt genannten Ion jeweils eine $AlMe_3$-Einheit an das Schwefel- bzw. Stickstoffatom des Liganden koordiniert ist, zeigt beim $(Al_2Me_6N_3)^-$-Ion ein endständiges N-Atom des N_3-Fragments Einfachbindungen zu beiden Metallatomen (siehe Abb. 3.5).

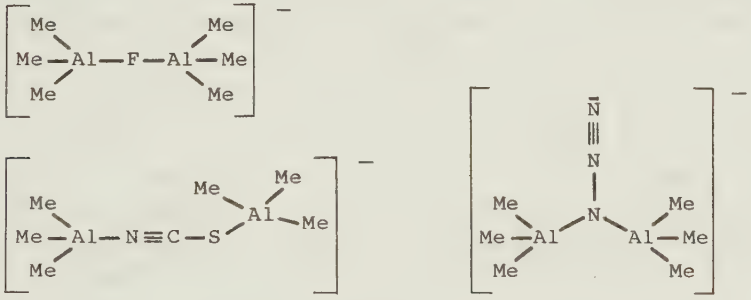


Abb. 3.5 Die Brückenatomanordnung in den Ionen $(Al_2Me_6X)^-$ (X=F, N_3, SCN; Lit.: siehe Text)

Die Substanzklasse der Alazane zeigt im Vergleich zu den bisher erwähnten Strukturen kristalliner Aluminiumverbindungen die größte Vielzahl sowohl an Beispielen als auch an unterschiedlichen Molekülgeometrien im Festkörper. Eine hervorstechende Eigenschaft von Verbindungen dieser Art mit primären und sekundären Aminen ist die Fähigkeit zur Bildung von ringförmigen oder käfigartigen Oligomeren. Aus der Fülle der Einkristallstrukturuntersuchungen zu dieser Substanzklasse sollen hier nur ausgewählte Beispiele mit typischen Molekülformationen vorgestellt werden.

Die Einkristallstrukturbestimmung des $Al(N(SiMe_3)_2)_3$ [125] ist die erste röntgenanalytische Untersuchung dieser Verbindungsklasse, in der die Bindungslänge zwischen einem dreifach koordinierten Aluminium- und einem Stickstoffatom ermittelt werden konnte. Im Aluminiumnitrid [112,126] ordnen sich die N-Atome in Form einer verzerrten Tetraeder-Geometrie um das Aluminium an. In der Verbindung $LiAl(N{=}CBu^t_2)_4$ [127] liegen vier $N{=}CBu^t_2$-Einheiten annähernd tetraedrisch um das Al-Atom, wobei zwei N-Atome Al-N-Li-Brückenbindungen unter Bildung eines verzerrten Vierrings eingehen (siehe Abb. 3.6). Die Substanz $Cl_2AlN(C_2H_5)C_2H_4NMe_2$ [128] liegt im Festkörper nicht in Form von Dimeren oder Oligomeren vor, sondern zeigt ein tetraedrisch koordiniertes Al-Atom mit Bindungen zu beiden N-Atomen. Zwischen den Beträgen beider Al-N-Abstände besteht der bemerkenswerte Unterschied von fast 0.2 Å (siehe Abb. 3.6).

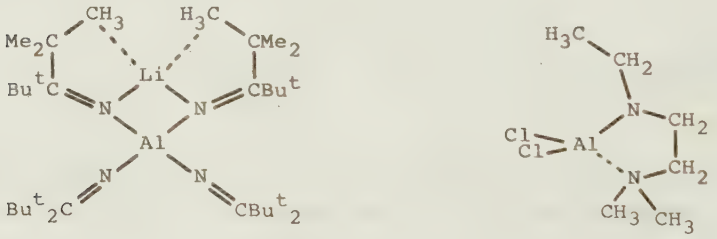
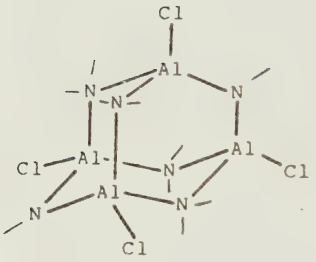


Abb. 3.6
Der Molekülaufbau im $LiAl(N{=}CBu^t_2)_4$ und $Cl_2AlN(C_2H_5)C_2H_4NMe_2$. (Lit. siehe Text)

Weitere Al-N-Verbindungen mit Dialkylamino- und Alkyliminogruppen haben beispielsweise in den Substanzen $(Me_2AlNMe_2)_2$ [129], $(Me_2AlN{=}CMe_2)_2$ [130], $(X_2AlNMe_2)_2$ (X=Cl, Br, J) [131,132] und $((BH_4)_2AlN(CH_2)_2)_2$ [133] die Struktur eines planaren, nahezu quadratischen Vierrings aus alternierenden Al- und N-Atomen. In den zuletzt genannten Alazanen, wie den folgenden, sind die Al-Atome jeweils vierfach koordiniert, ausgenommen die Verbindung $((BH_4)_2AlN(CH_2)_2)_2$ [133] mit sechsfach koordinierten

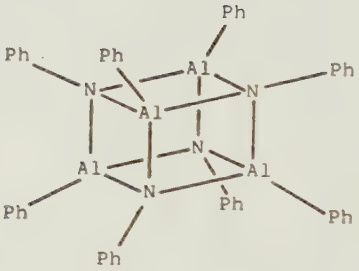
Aluminiumatomen. Im $(Me_2AlN(Me)C(Me)N(Me))$ [134] fungieren die zweizähnigen Amidinogruppen als Brücke zwischen zwei Metallatomen unter Bildung eines kronenförmigen Achtrings. Von der Verbindung $(Me_2AlNHMe)_3$ [135] existieren zwei Stereoisomere, die in ihren jeweiligen Einkristallen in Form von sesselförmigen $(AlN)_3$-Sechsringen vorliegen. Diesselbe Konformation bilden die Trimeren $(Me_2AlN(CH_2)_2)_3$ [136] und $(H_2AlNMe_2)_3$ [137] aus.

Beispiele für Alazane mit Alkyl- und Arylaminogruppen, die einen annähernd regelmäßigen Würfel aus alternierenden Al- und N-Atomen als Molekülgerüst aufweisen, sind die Substanzen $(PhAlNPh)_4$ [138] und $(RAlNPr\text{-}iso)_4$ (R=H, Me) [139]. Die Verbindung $Al_4Cl_4(NMe_2)_4(NMe)_2$ [140] besitzt eine dem Adamantan ähnliche Al-N-Käfigstruktur (siehe Abb. 3.7). Im $(HAlNPr\text{-}n)_6$ [141] und im $(ClAlNPr\text{-}iso)_6$ [142] hat der Al-N-Käfig die Form eines hexagonalen Prismas, zusammengesetzt aus zwei flachen Sechsringen $(AlN)_3$, die durch sechs transversale Al-N-Bindungen verknüpft sind. Noch komplexere Al-N-Polyeder bilden die Substanzen $(MeAlNMe)_7$ [143], $(HAlNPr\text{-}n)_8$ [141], sowie die Molekülverbindung $(Me_2AlNHMe)_2(MeAlNMe)_6$ (Summenformel: $C_{18}H_{56}Al_8N_8$) [144].

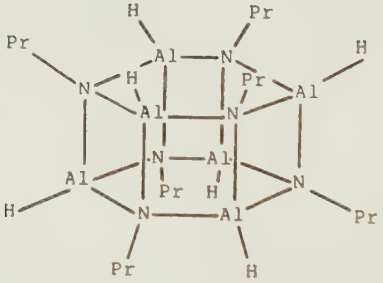


— = CH_3

(I)



(II)



(III)

Abb. 3.7

Die Molekülgeometrien der kristallinen Verbindungen $Al_4Cl_4(NMe_2)_4(NMe)_2$ (I) [140], $(PhAlNPh)_4$ (II) [138] und $(HAlN\text{-}n\text{-}Pr)_6$ (III) [141].

3.2. Die monokristallin isolierten Verbindungen im System $AlCl_3$-Pyridin

Im Rahmen dieser Arbeit wurden aus den Umsetzungsprodukten der Adduktdarstellung von $AlCl_3$ mit Pyridin in pyridinischer bzw. benzolischer Lösung Einkristalle von vier verschiedenen Verbindungen gezüchtet und ihre Kristallstruktur röntgenstrukturanalytisch bestimmt.

Einkristalle des (1:3)-Addukts von $AlCl_3$ mit Pyridin und eines, durch Hydrolyse gebildeten, Pyridiniumchlorids konnten durch Auskristallisieren aus einer pyridinischen Lösung gewonnen werden.

Die Additionsverbindung von $AlCl_3$ mit Pyridin im Molverhältnis 1:2 wurde in benzolischer Lösung dargestellt und anhand der Struktur ihrer durch Sublimation gezüchteten Einkristalle identifiziert. Aus demselben pulvrigen Reaktionsprodukt ließen sich bei etwas niedrigeren Sublimationstemperaturen weitere Einkristalle züchten, in deren Struktur Einheiten der, durch partielle Hydrolyse gebildeten, Verbindung $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$ nachgewiesen werden konnten.

Die Umsetzung von Aluminiumchlorid mit Pyridin im Molverhältnis 1:1 erfolgte ebenfalls in benzolischer Lösung. Das Ziel dieses Versuchs war die Darstellung eines (1:1)-Addukts aus den oben genannten Verbindungen $AlCl_3$ und Pyridin. Durch Sublimation aus dem als Pulver vorliegenden Reaktionsprodukt konnten Einkristalle gezüchtet werden, die anhand ihrer Gittermetrik als das $AlCl_3$-Pyridin Addukt im Molverhältnis 1:2 identifiziert wurden. Da alle Versuche, bei veränderten Sublimationsbedingungen weitere Einkristalle zu erhalten, scheiterten, sollten Röntgenpulveruntersuchungen Aufschluß über die Zusammensetzung des pulverförmigen Umsetzungsprodukts der Reaktion im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 geben (siehe Kap. 4).

Weitere Einzelheiten bezüglich der Darstellung der oben genannten Reaktionsprodukte, sowie der Präparation, Raumgruppenbestimmung, Intensitätsmessung und Strukturverfeinerung der Reflexdaten der Einkristalle sind dem Kapitel 6 zu entnehmen. Die kristallographischen Daten und die Ergebnisse der Strukturverfeinerung der einzelnen Verbindungen sind in Tabelle 3.1. aufgeführt.

In den folgenden Kapiteln werden die Koordination des Aluminiums in den beiden $AlCl_3$-Pyridin-Addukten vorgestellt und mit den Geometrien ähnlicher Systeme verglichen. Im Anschluß folgt die Diskussion der Einkristallstrukturen der Hydrolyseprodukte Pyridiniumchlorid und $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$.

Verbindung	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ	Raum-gruppe	$R_w(F)^{+)}$
$AlCl_3Py_3$	7.261(2)	29.961(4)	8.624(1)	90	98.12(2)	90	$P2_1/c$	0.028
$(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$	18.522(7)	15.141(5)	9.593(3)	90	90	90	$Pna2_1$	0.032
$((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$	13.063(4)	15.894(4)	27.086(7)	90	90	90	Pbca	0.067
PyHCl	8.479(3)	17.702(3)	8.019(3)	90	95.23(3)	90	$P2_1/c$	0.069

+) $R_w(F) = [\sum w(|F_o|-|F_c|) / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$ (gewichteter R-Wert), w = Wichtungsfaktor, F_o, F_c = Strukturfaktor (obs., calc.)

Tab. 3.1: Kristallstrukturdaten und Ergebnisse der Strukturverfeinerung der im Rahmen dieser Arbeit mittels Röntgenstrukturanalyse untersuchten Verbindungen.

3.3. Die Additionsverbindungen von $AlCl_3$ mit Pyridin

3.3.1. Die Struktur des $AlCl_3Py_3$

Im $AlCl_3$-Pyridin-Addukt mit dem Molverhältnis 1:3 ist das zentrale Aluminiumatom sechsfach koordiniert. Die Ecken des verzerrten Koordinationsoktaeders werden von Chlor- und Pyridin-Stickstoffatomen besetzt, wobei jeweils zwei Pyridinmoleküle und zwei Chloratome zueinander in trans-Stellung stehen (siehe Abb. 3.8). Die annähernd oktaedrische Geometrie zeigt sich mit Winkeln zwischen 87.12(9)° und 93.57(7)° leicht verzerrt (siehe Tab. 3.2). Die Ebenen der Pyridinringe sind in dieser, als Trichlorotris(pyridin)aluminium(III) zu bezeichnenden Verbindung zueinander um Winkel von 58.8° bis 89.4° verdreht. Die Symmetrie der im Kristall vorliegenden Moleküleinheiten des $AlCl_3Py_3$ weicht nicht wesentlich von einer C_2-Symmetrie ab.

Die Abstände der Chloratome zum Zentralatom zeigen Längenunterschiede bis zu 0.024(1) Å, wobei die Al-Cl-Bindung, transständig zu einem Stickstoffatom, die kürzeste ist. Bei den Al-N-Distanzen ist der umgekehrte Fall zu beobachten. Hier weist die Al-N-Verknüpfung in trans-Stellung zu einem Chloratom den größten Betrag der maximal 0.027(2) Å voneinander abweichenden Al-N-Bindungen im verzerrten Oktaeder auf (siehe Tab. 3.2). Die intramolekularen Abstände des annähernd oktaedrischen Molekülgerüsts sind in der Tabelle 3.3 zusammengefaßt.

Die Al-N- und Al-Cl-Abstände im verzerrten Oktaeder und Tetraeder sind deutlich kleiner als die Summe der van der Waals-Radien dieser Atome. Für die Größenordnung dieser Radien existieren in der Literatur voneinander abweichende Angaben, was in der unterschiedlichen Art ihrer Bestimmung begründet ist. PAULING [145] setzt den van der Waals-Radius gleich dem Ionenradius. Da für das Aluminium eine entsprechende Angabe fehlt, empfiehlt der Autor, den entsprechenden "kovalenten" Radius um den Betrag von 0.8 Å zu vergrößern. Damit ergibt sich ein charakteristischer

Al-N-Abstand von 3.55 Å und eine entsprechende Al-Cl-Distanz von 3.85 Å. GLIDEWELL [146] bestimmt die van der Waals-Radien aus den sogenannten "Einwinkelabständen", einer mittleren Annäherung von X/Y in gewinkelten Strukturfragmenten XMY. Der Autor erhält als minimale, nichtbindende Abstände für Al-N 2.99 Å und für Al-Cl 3.29 Å. Die weiter unten erwähnten van der Waals-Radien nach BONDI [147] beruhen auf einer Berechnung der Molekülvolumina einer dichtesten Packung von Molekülen, extrapoliert auf den absoluten Nullpunkt. Für Aluminium macht der zuletzt genannte Autor keine Angaben.

Die Ringatome der drei Pyridinmoleküle weisen innerhalb der ein- bis zweifachen Meßgenauigkeit keine signifikanten Abweichungen von einer durch die Schwerpunkte der Kohlenstoff- und Stickstoffatome gelegten planaren Fläche auf (siehe Tab. 3.4). Die C-C- und C-N-Bindungsabstände und -winkel innerhalb der Pyridinringe im $AlCl_3Py_3$ zeigen nur geringe Differenzen zu den für reines Pyridin [148] und Pyridintrihydrat [149] ermittelten Werten (siehe Tab. 3.6).

Die in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisierende Verbindung enthält in ihrer Elementarzelle vier Moleküle auf allgemeinen Punktlagen. Die ORTEP-Zeichnung [150] des Elementarzelleninhalts in Abb. 3.9 zeigt die Anordnung der Koordinationsoktaeder in einer Projektion auf die (b,c)-Ebene. Senkrecht auf dieser Ebene steht die zweizählige Schraubenachse. Die Verbindungsachse der Pyridin-N-Atome mit den zu ihnen transständig angeordneten Chloratomen liegt nahezu parallel zur (a,c)-Ebene, sie ist aber leicht aus dieser Vorzugsrichtung entlang der c-Achse gekippt.

Die verzerrten Oktaeder stehen im Kristall untereinander durch intramolekulare Wechselwirkungen zwischen Pyridin-Wasserstoffen und Chloratomen benachbarter Moleküle, deren Abstände annähernd gleich oder kleiner als die Summe ihrer van der Waals-Radien sind, in Verbindung. In Tabelle 3.5 sind diese charakteristischen intermolekularen Abstände zusammengefaßt.

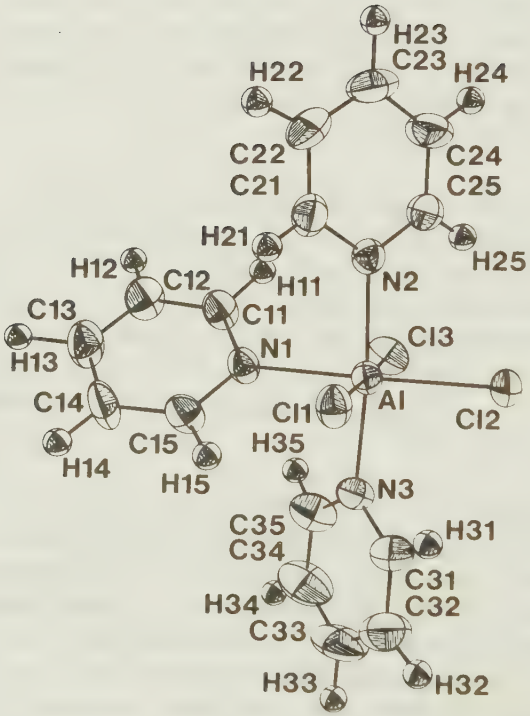


Abb. 3.8:

Die Molekülgeometrie des $AlCl_3Py_3$; die Temperaturellipsoide umfassen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 3.2

Bindungsabstände und -winkel im $AlCl_3Py_3$;

Standardabweichungen in Klammern

Atome	Abstand (Å)	Atome	Winkel (°)
Al - Cl1	2.299(1)	Cl1 - Al - Cl2	90.74(4)
Al - Cl2	2.275(1)	Cl1 - Al - Cl3	177.19(4)
Al - Cl3	2.285(1)	Cl1 - Al - N1	87.96(7)
Al - N1	2.096(2)	Cl1 - Al - N2	89.33(7)
Al - N2	2.075(2)	Cl1 - Al - N3	89.87(7)
Al - N3	2.069(2)	Cl2 - Al - Cl3	91.98(4)
		Cl2 - Al - N1	177.89(8)
		Cl2 - Al - N2	91.21(6)
		Cl2 - Al - N3	93.57(7)
		Cl3 - Al - N1	89.35(7)
		Cl3 - Al - N2	91.37(7)
		Cl3 - Al - N3	89.21(7)
		N1 - Al - N2	87.13(9)
		N1 - Al - N3	88.09(9)
		N2 - Al - N3	175.17(9)
N1 - C11	1.347(4)	Cl5 - N1 - C11	116.6(2)
C11 - C12	1.370(4)	N1 - C11 - C12	123.0(3)
C12 - C13	1.368(5)	C11 - C12 - C13	119.8(3)
C13 - C14	1.375(4)	C12 - C13 - C14	118.3(2)
C14 - C15	1.381(4)	C13 - C14 - C15	119.0(3)
C15 - N1	1.340(4)	C14 - C15 - N1	123.2(3)
N2 - C21	1.344(4)	C25 - N2 - C21	116.3(2)
C21 - C22	1.366(4)	N2 - C21 - C22	123.5(3)
C22 - C23	1.369(5)	C21 - C22 - C23	118.4(3)
C23 - C24	1.364(5)	C22 - C23 - C24	119.2(3)
C24 - C25	1.360(4)	C23 - C24 - C25	119.2(3)
C25 - N2	1.340(4)	C24 - C25 - N2	123.3(3)
N3 - C31	1.337(4)	C35 - N3 - C31	116.4(2)
C31 - C32	1.370(5)	N3 - C13 - C32	122.9(3)
C32 - C33	1.356(6)	C31 - C32 - C33	119.1(4)
C33 - C34	1.354(7)	C32 - C33 - C34	119.2(4)
C34 - C35	1.362(5)	C33 - C34 - C35	119.1(4)
C35 - N3	1.339(4)	C34 - C35 - N3	123.3(3)

Fortsetzung Tabelle 3.2

Atome	Abstand (Å)	Atome	Abstand (Å)
C11 - H11	0.98(2)	C21 - H21	0.92(2)
C12 - H12	0.90(2)	C22 - H22	0.94(2)
C13 - H13	1.04(2)	C23 - H23	0.91(2)
C14 - H14	0.95(2)	C24 - H24	0.96(2)
C15 - H15	0.95(2)	C25 - H25	0.94(2)
C31 - H31	0.95(2)	C32 - H32	0.92(2)
C33 - H33	0.90(2)	C34 - H34	0.94(2)
C35 - H35	0.94(2)		

Tabelle 3.3

Intramolekulare Kontakte in der asymmetrischen Einheit von $AlCl_3Py_3$; Standardabweichungen in Klammern

Atome	Abstand (Å)	Atome	Abstand (Å)
Cl1 - Cl2	3.255(1)	Cl2 - Cl3	3.280(1)
Cl1 - N1	3.055(2)	Cl1 - N2	3.079(2)
Cl1 - N3	3.089(2)	Cl2 - N2	3.111(2)
Cl2 - N3	3.170(2)	Cl3 - N1	2.083(2)
Cl3 - N2	3.123(2)	Cl3 - N3	3.061(2)

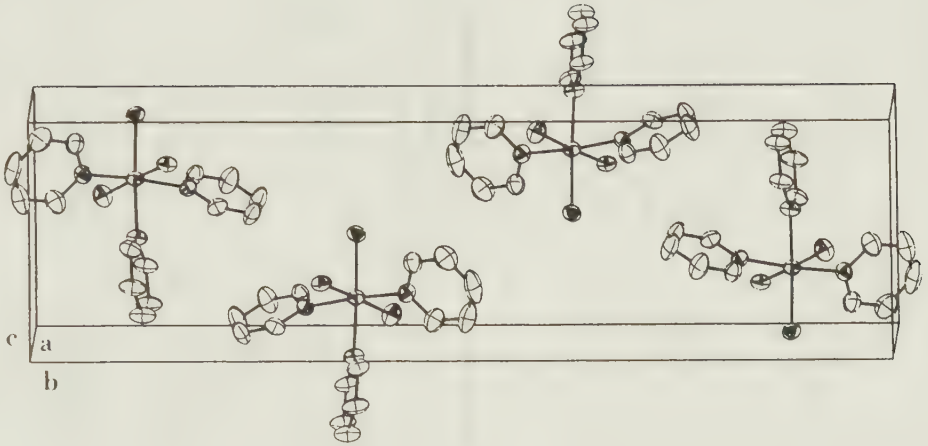


Abb. 3.9:
Anordnung der $AlCl_3Py_3$-Moleküle in der Elementarzelle (Z=4).
Die H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht berücksichtigt.

Tabelle 3.4

Abweichungen der Atome der Pyridinringe von der Ringebene im $AlCl_3Py_3$;
Standardabweichungen in Klammern

	Abweichungen von der Ringebene (x 10^{-3}) (Å)					
	N	C1	C2	C3	C4	C5
Ring I	0(6)	-6(6)	4(6)	3(6)	-8(6)	6(6)
Ring II	0(4)	5(4)	-5(4)	2(4)	3(4)	-4(4)
Ring III	8(7)	0(7)	-7(7)	8(7)	0(7)	-8(7)

Tabelle 3.5

Intermolekulare Abstände im $AlCl_3Py_3$, die annähernd gleich oder kleiner als die Summe der van der Waals-Radien (r_{ij}) der beteiligten Atome sind; Standardabweichungen in Klammern

Atome	Abstand (Å)	van der Waals-Radien (Å)	
		PAULING [145]	BONDI [147]
H12 - Cl1	2.91(2)	3.00	2.95
H12 - Cl2	2.94(2)		
H13 - Cl2	2.80(2)		
H15 - Cl3	2.96(2)		
H22 - Cl1	2.87(2)		
H23 - Cl2	2.95(2)		
H33 - Cl2	2.88(2)		

Tabelle 3.6

Mittlere Bindungsabstände und mittlere Bindungswinkel in den Pyridinringen des $AlCl_3Py_3$, Pyridin und Pyridin.3 H_2O ; Standardabweichungen in Klammern

Verbindung	Mittlere Bindungsabstände (Å)		
	N-C1 C5-N	C1-C2 C4-C5	C2-C3 C3-C4
Pyridin [148]	1.336(3)	1.381(3)	1.378(3)
Pyridin.3 H_2O [149]	1.339(6)	1.369(6)	1.373(6)
$AlCl_3Py_3$:			
Py-Ring I	1.344(4)	1.376(4)	1.372(5)
Py-Ring II	1.342(4)	1.363(4)	1.367(5)
Py-Ring III	1.338(4)	1.366(5)	1.355(7)

Verbindung	Mittlere Bindungswinkel (°)			
	C1-N-C5	N-C1-C2 C4-C5-N	C1-C2-C3 C3-C4-C5	C2-C3-C4
Pyridin [148]	116.6(2)	123.7(2)	118.6(2)	118.8(2)
Pyridin.3 H_2O [149]	115.9(4)	124.1(4)	118.5(4)	119.0(4)
$AlCl_3Py_3$:				
Py-Ring I	116.6(2)	123.1(3)	119.4(3)	118.3(2)
Py-Ring II	116.3(2)	123.4(3)	118.8(3)	119.2(3)
Py-Ring III	116.4(2)	123.1(3)	119.1(4)	119.2(4)

3.3.2. Die Struktur des $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$

Das $AlCl_3$-Pyridin-Addukt im stöchiometrischen Verhältnis 1:2 zeigt sich in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle als eine aus ionischen Bestandteilen aufgebaute Verbindung, in der das Aluminium als Zentralatom in zwei verschiedenen Koordinationsgeometrien vorliegt. Das Anion bildet $AlCl_4^-$ mit der für die Koordinationszahl vier am Aluminium typischen verzerrten Tetraedergeometrie. Im näherungsweise oktaedrischen Kation werden die Polyederecken von zwei Chlor- und vier Pyridin-Stickstoffatomen besetzt. An den axialen Positionen befinden sich Chloratome, während die vier Pyridinringe zueinander äquatorial angeordnet sind (siehe Abb. 3.10). Die Winkel innerhalb des verzerrten Oktaeders ($88.2(1)^\circ$-$91.6(1)^\circ$) und Tetraeders ($107.41(9)^\circ$- $111.2(1)^\circ$) zeigen geringe Abweichungen von der Idealgeometrie (siehe Tab. 3.7). Die Ebenen der trans-ständigen Aromaten sind, ähnlich der Anordnung im $AlCl_3Py_3$, zueinander um Winkel zwischen 57.7° und 86.4° propellerartig verdreht. Damit weicht die annähernd oktaedrische Geometrie des Kations nicht wesentlich von den Symmetrieeigenschaften der Gruppe D_4 ab. Dieses $AlCl_3$-Pyridin-Addukt kann als trans-Dichlorotetrakis(pyridin)aluminium (III) Tetrachloroaluminat(III) bezeichnet werden.

Im verzerrten Oktaeder weisen die Abstände zwischen dem Zentralatom und den Stickstoffatomen in ihren Beträgen Unterschiede bis zur vierfachen Standardabweichung auf. Die Distanzen vom Al-Atom zu den transständigen Chloratomen im angenäherten Oktaeder sind bis zu 0.16 Å länger im Vergleich zu den Al-Cl-Bindungslängen im verzerrten Tetraeder (siehe Tab. 3.7). Die intramolekularen Distanzen des verzerrten Oktaeder- und Tetraedergerüsts sind in Tabelle 3.8 zusammengestellt.

Die Molekülebenen der vier Aromaten können innerhalb der ein- bis zweifachen Meßgenauigkeit als planar angesehen werden (siehe Tabelle 3.9). Vergleichbar mit den Daten der $AlCl_3Py_3$-Molekülstruktur zeigen auch die C-C- und die C-N-Bindungslängen, sowie die Bindungswinkel innerhalb der Pyridinmoleküle nur geringe Unterschiede zu den entsprechenden Werten im Pyridin [148] und im Pyridintrihydrat [149] (siehe Tab. 3.11).

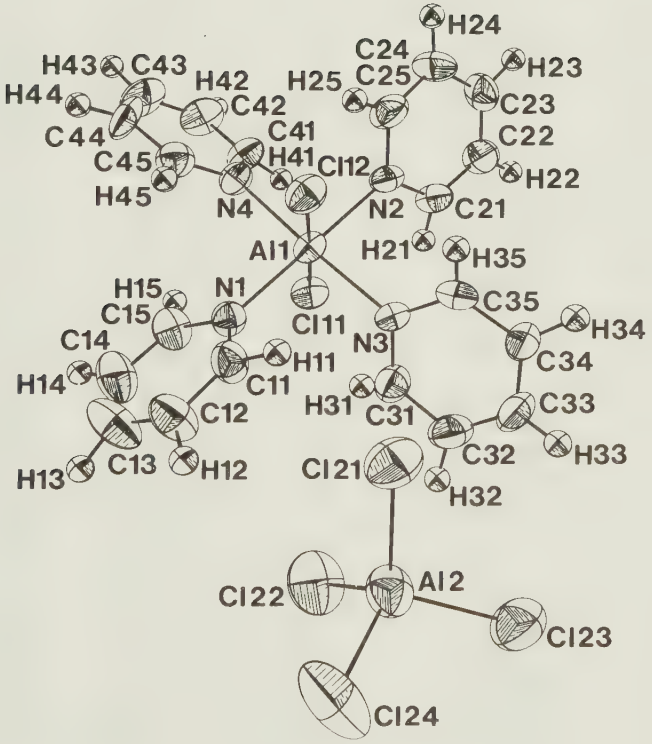


Abb. 3.10:
Der strukturelle Aufbau des $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$; die Temperaturellipsoide umfassen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Tabelle 3.7

Bindungsabstände und -winkel im $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$;

Standardabweichungen in Klammern

Atome	Abstand (Å)	Atome	Winkel (°)
Al2 - Cl21	2.134(2)	Cl21 - Al2 - Cl22	110.6(1)
Al2 - Cl22	2.127(2)	Cl21 - Al2 - Cl23	107.41(9)
Al2 - Cl23	2.121(2)	Cl21 - Al2 - Cl24	109.15(8)
Al2 - Cl24	2.125(2)	Cl22 - Al2 - Cl23	108.92(8)
		Cl22 - Al2 - Cl24	109.5(1)
		Cl23 - Al2 - Cl24	111.2(1)
Al1 - Cl11	2.278(3)	Cl11 - Al1 - Cl12	177.85(1)
Al1 - Cl12	2.280(3)	Cl11 - Al1 - N1	89.7(1)
Al1 - N1	2.064(4)	Cl11 - Al1 - N2	91.6(1)
Al1 - N2	2.079(4)	Cl11 - Al1 - N3	90.0(1)
Al1 - N3	2.061(4)	Cl11 - Al1 - N4	89.1(1)
Al1 - N4	2.075(4)	Cl12 - Al1 - N1	88.2(1)
		Cl12 - Al1 - N2	90.5(1)
		Cl12 - Al1 - N3	90.2(1)
		Cl12 - Al1 - N4	90.8(1)
		N1 - Al1 - N2	178.7(2)
		N1 - Al1 - N3	91.5(1)
		N1 - Al1 - N4	91.8(1)
		N2 - Al1 - N3	88.4(1)
		N2 - Al1 - N4	88.3(1)
		N3 - Al1 - N4	176.6(2)
N1 - C11	1.326(6)	C15 - N1 - C11	114.8(4)
C11 - C12	1.338(8)	N1 - C11 - C12	126.2(5)
C12 - C13	1.366(9)	C11 - C12 - C13	117.4(5)
C13 - C14	1.336(96)	C12 - C13 - C14	118.8(6)
C14 - C15	1.354(8)	C13 - C14 - C15	120.7(6)
C15 - N1	1.351(6)	C14 - C15 - N1	122.0(5)
N2 - C21	1.337(7)	C25 - N2 - C21	116.5(4)
C21 - C22	1.358(8)	N2 - C21 - C22	122.3(5)
C22 - C23	1.331(9)	C21 - C22 - C23	119.6(5)
C23 - C24	1.370(9)	C22 - C23 - C24	119.8(5)
C24 - C25	1.343(8)	C23 - C24 - C25	117.9(5)
C25 - N2	1.341(7)	C24 - C25 - N2	123.7(5)

Fortsetzung Tabelle 3.7

Atome	Abstand (Å)	Atome	Abstand (Å)
N3 - C31	1.336(6)	C35 - N3 - C31	115.3(4)
C31 - C32	1.360(8)	N3 - C13 - C32	124.1(5)
C32 - C33	1.338(8)	C31 - C32 - C33	118.3(5)
C33 - C34	1.351(8)	C32 - C33 - C34	120.8(5)
C34 - C35	1.374(8)	C33 - C34 - C35	117.5(5)
C35 - N3	1.337(6)	C34 - C35 - N3	123.9(5)
N4 - C41	1.337(7)	C45 - N4 - C41	116.4(4)
C41 - C42	1.358(9)	N4 - C43 - C42	122.8(6)
C42 - C43	1.355(10)	C41 - C42 - C43	120.5(6)
C43 - C44	1.361(10)	C42 - C43 - C44	117.9(6)
C44 - C45	1.382(8)	C43 - C44 - C45	118.7(6)
C45 - N4	1.320(7)	C44 - C45 - N4	123.7(5)

Atome	Abstand (Å)	Atome	Abstand (Å)
C11 - H11	0.84(3)	C21 - H21	0.91(3)
C12 - H12	0.94(3)	C22 - H22	0.87(3)
C13 - H13	0.85(3)	C23 - H23	0.79(3)
C14 - H14	0.87(3)	C24 - H24	0.89(3)
C15 - H15	0.94(3)	C25 - H25	0.88(3)
C31 - H31	0.79(3)	C41 - H41	0.85(4)
C32 - H32	0.94(3)	C42 - H42	0.80(4)
C33 - H33	0.78(3)	C43 - H43	0.90(4)
C34 - H34	0.97(3)	C44 - H44	0.97(4)
C35 - H35	0.91(4)	C45 - H45	0.93(4)

Tabelle 3.8
Intramolekulare Kontakte in der asymmetrischen Einheit von $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$;
Standardabweichungen in Klammern

Atome	Abstand (Å)	Atome	Abstand (Å)
Cl21 - Cl22	3.504(3)	Cl21 - Cl23	3.429(2)
Cl21 - Cl24	3.470(2)	Cl22 - Cl23	3.457(2)
Cl22 - Cl24	3.472(3)		
Cl11 - N1	3.066(4)	Cl11 - N2	3.126(4)
Cl11 - N3	3.072(4)	Cl11 - N4	3.057(4)
Cl12 - N1	3.026(4)	Cl12 - N2	3.100(4)
Cl12 - N3	3.079(4)	Cl12 - N4	3.105(4)
N1 - N3	2.954(5)	N1 - N4	2.972(5)
N2 - N3	2.887(5)	N2 - N4	2.895(5)

Tabelle 3.9
Abweichungen der Atome der Pyridinringe von der Ringebene im $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$;
Standardabweichungen in Klammern

	Abweichungen von der Ringebene ($\times 10^{-3}$) (Å)					
	N	C1	C2	C3	C4	C5
Ring I	0(9)	5(9)	0(9)	-9(9)	14(9)	-10(9)
Ring II	9(17)	13(17)	-22(17)	10(17)	12(17)	-22(17)
Ring III	0(2)	1(2)	0(2)	-2(2)	3(2)	-2(2)
Ring IV	-2(3)	-1(3)	2(3)	1(3)	-4(3)	5(3)

Die Elementarzelle enthält vier $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$-Einheiten auf den vier allgemeinen Punktlagen der Raumgruppe $Pna2_1$. Die aufgrund der Auslöschungsgesetze, die mit Hilfe von Filmaufnahmen ermittelt wurden, ebenfalls in Frage kommende Raumgruppe Pnam konnte durch zwei Kriterien ausgeschlossen werden. Zum einen legte der von HOWELLS, PHILLIPS und ROGERS [151] vorgeschlagene N(Z)-Test auf ein Symmetriezentrum eine Verfeinerung der Atomlagen in der azentrischen Raumgruppe nahe. Zum anderen handelt es sich beim $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$ aufgrund der propellerartigen Anordnung der Pyridinringe im verzerrten Oktaeder um eine chirale Verbindung. Da nur vier Addukt-Einheiten in der Elementarzelle gefunden worden sind, hätte eine Verfeinerung in der Raumgruppe Pnam mit acht allgemeinen Punktlagen das Auftreten des Moleküls auf einer speziellen Lage (Spiegelebene) verlangt. Dies ist aber wegen der Chiralität dieser Verbindung nicht möglich. Die Raumgruppe $Pna2_1$ aber besitzt enantiomorphe Punktlagen [152], auf die sich die beiden Moleküle mit rechts- und linkshändiger Drehfolge für den Fall verteilen können, daß keine deutlichen Abweichungen, z.B. in den Bindungslängen, zwischen den beiden Enantiomeren auftreten. So behält beispielweise die R-Form eines chiralen Moleküls durch die Symmetrieoperation entsprechend einer zweizähligen Schraubenachse ihren Drehsinn, sie wird aber durch eine Spiegeloperation in die S-Form überführt.

Die Verteilung der Enantiomeren des $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$ in der Elementarzelle läßt sich in den Abb. 3.11 und 3.12 nachvollziehen. Die (a,b)-Ebene ist unter einem Blickwinkel von 20° zu sehen. Senkrecht auf dieser Fläche stehen sowohl im Schnittpunkt der Flächendiagonalen als auch, parallel zur c-Achse verschoben, auf der b-Achse bei y=0.5 die zweizähligen Schraubenachsen. Die Gleitspiegelebenen schneiden die (a,b)-Ebene senkrecht im Abstand x=1/4 und x=3/4. Betrachtet man eine Projektion des Elementarzelleninhalts auf die (b,c)-Ebene, so sind zwei, mit je zwei verzerrten Oktaedern und Tetraedern belegte Schichten im Abstand von annähernd z=1/4 und z=3/4 zu erkennen.

Die Tetraeder- und Oktaedereinheiten stehen miteinander durch schwache Wechselwirkungen in Verbindung. Ähnlich den Bedingungen im kristallinen Verband des $AlCl_3Py_3$ existieren im $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$-Kristall Kontakte zwischen Pyridin-Wasserstoffen und Chloratomen der $AlCl_4^-$-Ionen, deren Abstände kleiner als die Summe ihrer van der Waals-Radien sind (siehe Tab. 3.10)

Tabelle 3.10
Intermolekulare Abstände im $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$, die annähernd gleich oder kleiner als die Summe der van der Waals-Radien (r_{ij}) der beteiligten Atome sind ; Standardabweichungen in Klammern

Atome	Abstand (Å)	van der Waals-Radien (Å) PAULING [145]	BONDI [147]
H14 - Cl21	2.82(3)	3.00	2.95
H34 - Cl24	2.87(3)		
H45 - Cl22	2.95(4)		

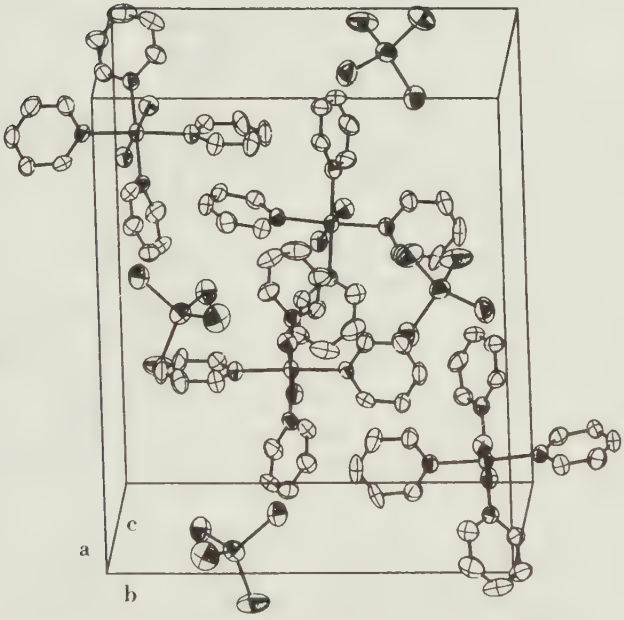


Abb. 3.11:
Elementarzelle von $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$ (Z=4).
Die H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht berücksichtigt.

Tabelle 3.11
Mittlere Bindungsabstände und mittlere Bindungswinkel in den Pyridinringen des $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$, Pyridin und Pyridin.3 H_2O ; Standardabweichungen in Klammern

Verbindung	Mittlere Bindungsabstände (Å)		
	N-C1 C5-N	C1-C2 C4-C5	C2-C3 C3-C4
Pyridin [148]	1.336(3)	1.381(3)	1.378(3)
Pyridin.3 H_2O [149]	1.339(6)	1.369(6)	1.373(6)
$(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$:			
Py-Ring I	1.339(6)	1.346(8)	1.351(9)
Py-Ring II	1.339(7)	1.351(8)	1.351(9)
Py-Ring III	1.337(6)	1.367(8)	1.345(8)
Py-Ring IV	1.329(7)	1.370(9)	1.358(10)

Verbindung	Mittlere Bindungswinkel (°)			
	C1-N-C5	N-C1-C2 C4-C5-N	C1-C2-C3 C3-C4-C5	C2-C3-C4
Pyridin [148]	116.6(2)	123.7(2)	118.6(2)	118.8(2)
Pyridin.3 H_2O [149]	115.9(4)	124.1(4)	118.5(4)	119.0(4)
$(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$:				
Py-Ring I	114.8(4)	124.1(5)	119.1(6)	118.8(6)
Py-Ring II	116.5(4)	123.0(5)	118.8(5)	119.8(5)
Py-Ring III	115.3(4)	124.0(5)	117.9(5)	120.8(5)
Py-Ring IV	116.4(4)	123.3(6)	119.6(6)	117.9(6)

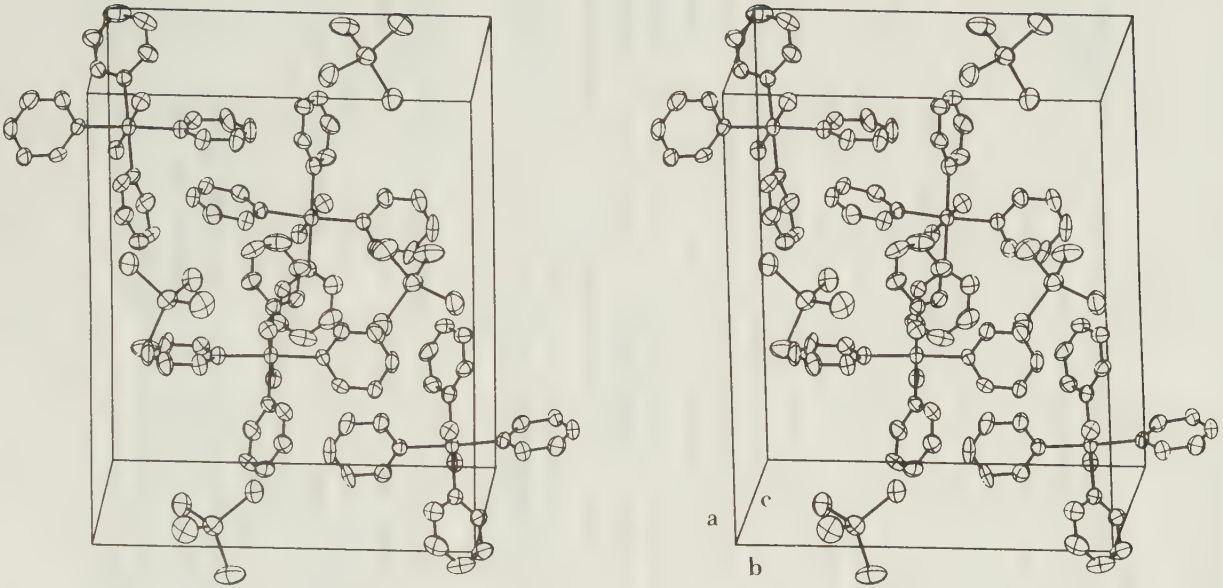


Abb. 3.12:
Stereoskopische Abbildung der Elementarzelle von $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$ zur Veranschaulichung des rechts- und linkshändigen Drehsinns der Oktaedergeometrie; (Z=4)

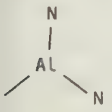
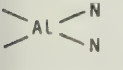
3.3.3 Die Kristallstrukturen der $AlCl_3$-Pyridin-Addukte im Vergleich

Bereits im Kapitel 3.1 wurden Beispiele für Substanzen mit unterschiedlich koordinierten Aluminiumatomen vorgestellt. Zum besseren Vergleich mit den Bindungsabständen in den beiden $AlCl_3$-Pyridin-Adduktstrukturen sind in Tabelle 3.12 die aus der Literatur verfügbaren Al-N- und Al-Cl-Verknüpfungsparameter in Abhängigkeit von der Koordinationszahl des Metallatoms zusammengestellt. Aus der Erfahrung, daß die Bindungsabstände zu einer bestimmten Atomsorte in einem Polyeder von der Art der Verknüpfung und dem "Charakter" der restlichen koordinierten Spezies zum Zentralatom abhängen, sind nur diejenigen Verbindungen in der Tabelle berücksichtigt worden, die bevorzugt Chlor- oder Kohlenstoff- und Stickstoffatome in der ersten Koordinationssphäre des Aluminiums enthalten. Die Beispiele von organometallischen Al-N-Addukten sollen aufgrund der großen Anzahl von untersuchten Einkristallstrukturen dieser Verbindungsklasse als Vergleich dienen. Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Abstandsparameter sind in dieser Tabelle berücksichtigt. Für die angegebenen Al-Cl-Abstände in trans-Stellung zu einem Chloratom in dieser speziellen Oktaedergeometrie existieren bisher keine Vergleichswerte in der Literatur.

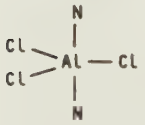
Die Daten in der Tabelle 3.12 machen deutlich, daß die Al-N-Distanzen für koordinationserweiterte Aluminiumverbindungen (KZ=4, 5, 6) bei gleichzeitigem Vorliegen von Al-Cl-Verknüpfungen im Mittel kürzer sind, als für solche Substanzen, in denen organische Molekülreste die Halogenatome ersetzen. Die durchschnittlichen Al-N- und Al-Cl-Abstände für die Verbindungen entsprechend Tabelle 3.12, die ausschließlich Cl- und N-Atome in der ersten Koordinationssphäre des Aluminiums enthalten, haben folgende Werte in Abhängigkeit von der Koordinationsgeometrie (siehe Seite 39).

belle 3.12

ntgenstrukturanalytisch bestimmte Abstandsparameter von Al-N- und Al-Cl-Verknüpfungen
Abhängigkeit von der Koordinationsgeometrie (n=Anzahl der Beisp.; d.A.=diese Arbeit)

ordinations-ometrie	Al - N - Verknüpfungen*)			Al - Cl - Verknüpfungen*)			Literatur-referenzen
	Abstands-bereich (Å)	Mittel-wert	n	Abstands-bereich (Å)	Mittel-wert	n	
igonal planar :							
	1.78 - 1.78	1.78	3				125)
traedrisch:							
				2.090 - 2.16	2.125	40	98;101;103) 104;107;110) 111;153;d.A.
	1.921 - 1.996	1.958	7	2.083 - 2.14	2.111	21	16;70;71) 80;154-55)
	1.925 - 2.099	1.990	19	R = H, Alkyl,Aryl, BH_4			14;15;73-75) 82-86;117) 122-23;130) 156)
	1.77 - 1.963	1.894	8	2.088 - 2.114	2.114	8	128;131;157)
	1.833 - 1.979	1.948	6	R = H, Alkyl,Aryl			14;129;144) 133-37) 158-61)
	1.79 - 1.955	1.896	21	2.122 - 2.15	2.133	10	140;142)
	1.81 - 1.985	1.917	254	R = H, Alkyl			138-39) 141-44) 161-65)
	1.78 - 1.917	1.863	8				126-27)

Fortsetzung Tabelle 3.12

Koordinations-geometrie	Al - N - Verknüpfungen*)			Al - Cl - Verknüpfungen*)			Literatur-referenzen
	Abstands-bereich (Å)	Mittel-wert	n	Abstands-bereich (Å)	Mittel-wert	n	
trigonal bipyramidal :							
	2.051 - 2.078	2.062	8	2.172 - 2.19	2.181	12	44;45)
	2.18 - 2.238 R = H, Allyl	2.196	7	R = H, Alkyl			24;87;166)
oktaedrisch:							
	N transständig zu Cl 2.021 - 2.079	2.049	4	Cl transständig zu Cl 2.278 - 2.299	2.286	4	25;26;90) d. Arbeit
	N transständig zu N 1.978 - 2.079	2.035	12	Cl transständig zu N 2.196 - 2.275	2.246	4	25;26;90) d. Arbeit

*) Für die aufgeführten Koordinationsgeometrien erschien eine zusätzliche Unterteilung der einzelnen Verbindungsbeispiele in kationische, anionische oder neutrale Spezies nicht notwendig, da signifikante Längenunterschiede der Al-N- und Al-Cl-Verknüpfungen in Abhängigkeit von der Molekülladung nicht beobachtet werden konnten. Die Längen dieser Verknüpfungen werden anscheinend in erster Linie von sterischen und geometrischen Einflüssen bestimmt.

Al-N-Bindung:

im Tetraeder:	1.908 Å
in der trigonalen Bipyramide:	2.062 Å
im Oktaeder (mit den Daten dieser Arbeit):	2.039 Å.

Al-Cl-Bindung:

im Tetraeder (mit den Daten dieser Arbeit):	2.117 Å;
in der trigonalen Bipyramide:	2.181 Å;
im Oktaeder (mit den Ergebnissen dieser Arbeit):	2.266 Å.

Vergleicht man die Bindungslängen zum Al-Atom in den $AlCl_3$-Pyridin-Addukten im einzelnen, so entsprechen sich die Al-N-Verknüpfungen in trans-Stellung zu einem N-Atom im $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$ (gemittelt: 2.070(4) Å) und im $AlCl_3Py_3$ (gemittelt: 2.071(4) Å). Sie sind aber deutlich länger als im cis-$(AlCl_2Dipy_2)Cl$ [90] mit durchschnittlich 2.025(3) Å, bzw. im $(AlCl(MeCN)_5)(AlCl_4)_2$ [25,26] mit 1.986(11) Å (gemittelt). Die vergleichbare Verknüpfung transständig zu Chlor ist im $AlCl_3Py_3$ mit 2.096(2) Å ebenfalls länger als im Dipyridin-Addukt (gemittelt: 2.040(3) Å) und im Acetonitril-Komplex (gemittelt: 2.021(8) Å).

Bei zueinander trans-ständigen Al-Cl-Bindungen im verzerrten Oktaeder ergibt sich im $AlCl_3Py_3$ mit durchschnittlich 2.292(1) Å eine etwas längere Distanz als im $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$ mit (gemittelt) 2.279(3) Å. Der Al-Cl-Abstand transständig zu einem N-Atom beträgt im $AlCl_3Py_3$ 2.275(1) Å, ein wiederum größerer Wert als in der Dipyridin-Verbindung mit durchschnittlich 2.255(2) Å und im Acetonitril-Addukt mit 2.196(4) Å als Mittelwert. Der Betrag für das $AlCl_4^-$-Ion im Pyridin-Komplex (gemittelt: 2.127(2) Å) wird durch den in der Tabelle 3.12 angegebenen durchschnittlichen Bindungsabstand für diese Geometrie bestätigt.

Für eine Aussage über die Bindungsaufweitung in Verbindungen mit ausschließlich N- und Cl-Atomen in der ersten Koordinationssphäre am Aluminium beim Übergang von einer angenähert tetraedrischen (siehe Tab. 3.12) zu der verzerrt oktaedrischen Geometrie der $AlCl_3$-Pyridin-Addukte seien zuerst die mittleren Al-N- und

Al-Cl-Abstände für beide Koordinationspolyeder angegeben. Sie betragen im einzelnen:

Tetraeder (aus Tab. 3.12):

1.908 Å (Al-N); 2.117 Å (Al-Cl).

Oktaeder:

$AlCl_3Py_3$: 2.079 Å (Al-N); 2.286 Å (Al-Cl).
$(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$: 2.070 Å (Al-N); 2.279 Å (Al-Cl).

Damit ergeben sich folgende Beträge (in Prozent) für die Bindungsaufweitungen in Bezug auf die Tetraedergeometrie:
$AlCl_3Py_3$: 9.0% (Al-N); 8.0% (Al-Cl).
$(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$: 8.5% (Al-N); 7.7% (Al-Cl).

Die Al-N-Distanzen in den verzerrten Oktaedereinheiten der Addukte $AlCl_3Py_3$, $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$, cis-$(AlCl_2Dipy_2)Cl$ [90] und $(AlCl(MeCN)_5)(AlCl_4)_2$ [25,26] werden in der Reihenfolge der Liganden Py > 2,2'-Dipy > MeCN kürzer. Diese Beobachtung steht aber im Gegensatz zur Basenstärke dieser Amine, die in der gleichen Reihenfolge abnimmt [167]. Unterstellt man einen Zusammenhang zwischen der Basenstärke dieser Amine und dem Al-N-Abstand, so wird deutlich, daß anscheinend nicht die Donorstärke der Lewis-Base sondern vermehrt sterische und geometrische Effekte die Größenordnung dieser Verknüpfungsabstände zum Zentralatom bestimmen. Dabei ist der Al-N-Abstand der, in einer annähernd trigonal bipyramidalen Molekülgeometrie ausschließlich bi-axial angeordneten, N-Donatoren mit 2.062 Å im Mittel etwas länger im Vergleich zum verzerrten Oktaeder (2.035 Å) (siehe Tab. 3.12). Dies ist aus zwei Gründen bemerkenswert. Zum einen finden sterisch anspruchsvolle Liganden in der trigonalen Bipyramide mit den Innenwinkeln 120° (3x) und 90° (2x) mehr Platz als im Oktaeder, dessen Innenwinkel nicht größer als 90° (6x) sind. Als Beispiele für annähernd trigonal bipyramidal koordiniertes Aluminium dienen zum anderen in Tabelle 3.12 nur Addukte mit tertiären, aliphatischen Aminen (NH_3, $NHMe_2$, NMe_3), deren Basenstärke noch größer als die des Pyridins sind [167].

Im Gegensatz zu dem oben geschilderten Vergleich der Al-N-Distanzen läßt die Betrachtung der Al-Cl-Abstände transständig zu einem Stickstoffatom im verzerrten Oktaeder der Verbindungen $AlCl_3Py_3$, cis-$(AlCl_2Dipy_2)Cl$ [90] und $(AlCl(MeCN)_5)(AlCl_4)_2$ [25,26] einen möglichen Zusammenhang mit der bereits erwähnten Reihenfolge der Basenstärke dieser Liganden erkennbar werden. Dieser Al-Cl-Abstand nimmt in der Reihe Pyridin-Verbindung (1:3) (2.275(1) Å), Dipyridin-Komplex (gemittelt: 2.255(2) Å und Acetonitril-Addukt (gemittelt: 2.196(4) Å) ab. Unterstellt man in diesem Fall einen Zusammenhang zwischen der Abstufung der Donorstärke dieser Liganden und dem genannten Al-Cl-Abstand, so wird beim Vergleich der oben erwähnten Reihenfolge der N-Donatoren mit der Abstufung ihrer Donorstärke die gleichlaufende Abnahme der Lewis-Basizität einerseits und die Verkürzung der Al-Cl-Bindung andererseits deutlich. TÖPEL [177] konnte durch die vergleichende Betrachtung der Bor-Halogen-Bindungslängen in den annähernd tetraedrischen (1:1)-Addukten von BX_3 (X=F, Cl, Br, J) mit unterschiedlichen Stickstoffbasen und den Ergebnissen thermodynamischer und spektroskopischer Messungen zeigen, daß anscheinend auch in verzerrt tetraedrischen Molekülgeometrien ein direkter Zusammenhang zwischen der Donorstärke dieser Lewis-Basen und dem B-X-Abstand (X = Halogen) besteht.

Eine mit dem geometrischen Aufbau im $AlCl_3Py_3$ direkt vergleichbare trans-Anordnung der koordinierten Aromaten ist auch in den kristallinen Verbindungen $InBr_3Py_3.Py_{(solv.)}$ [168], $MoCl_3Py_3$ und $CrCl_3Py_3$ [172], $MoBr_3Pic_3$ (trikline Form [173]; Pic = 4-Methylpyridin), $MoBr_3Pic_3$ (monokline Form) [174], $MoCl_3Pic_3.0.5\ Pic_{(solv.)}$ [175] und $MoBr_3Pic_3.0.5\ Pic_{(solv.)}$ [176] röntgenstrukturanalytisch nachgewiesen worden. Die Molekülebenen der Pyridinringe sind in allen genannten Addukten zueinander propellerartig verdreht. Die Anordnung der Pyridin-Liganden im verzerrten Oktaeder muß allerdings nicht immer in trans-Stellung erfolgen, da von den Additionsverbindungen $RhCl_3Py_3$ und $IrCl_3Py_3$ die Bildung sowohl eines cis- als auch eines trans-Isomeren beobachtet werden konnte [321]. Dagegen ist für die dreizähnige Lewis-Base 2,2',2''-Terpyridin (Terpy) anscheinend nur eine

trans-Stellung der N-Atome im verzerrten Oktaeder möglich, wie z.B. die Molekülgeometrien der Verbindungen $AlCl_3Terpy$, das isostrukturell zu $GaCl_3Terpy$[27,169] ist, und $InCl_3Terpy$[170] zeigen.

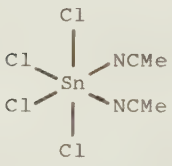
Der ionische Aufbau im trans-$(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$ ist angesichts der bereits bekannten Einkristallstrukturen von $AlCl_3$ mit N-Donatoren im Verhältnis 1:2 (siehe Kap. 3.1) ein überraschendes Resultat. Damit zeigt die Lewis-Base Pyridin ein völlig anderes Verhalten als komplexierendes Agens als die tertiären Amine und Phosphine, wie z.B. in den Verbindungen $AlCl_3(NMe_3)_2$ [43], $AlCl_3(NHMe_2)_2$ [44], als auch $CrCl_3(NMe)_2$ [179] und $InCl_3(PPh_3)_2$ [180] mit trans-trigonal-biyramidalen Molekülstrukturen im Einkristall.

Eine mit der trans-Anordnung in dem Addukt $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$ vergleichbare Oktaedergeometrie ist in den Additionsverbindungen $(GaCl_2Py_4)(GaCl_4)$ [181], die isostrukturell zum Al-Derivat ist, als auch im $NiCl_2Py_4$ [182], $NiBr_2Py_4$ [183] und $Ni(NCS)_2Pic_4$ (α-Form [184]; β-Form [185]), sowie in den Chlatrat-Strukturen $Ni(NCS)_2Pic_4 \cdot 2$ Naphthalin [186], $Ni(NCS)_2Pic_4 \cdot 1$ Methylnaphthalin [187] und $Ni(NCS)_2Pic_4 \cdot 1$ o-Xylol [188] nachgewiesen worden. In allen diesen Komplexen sind die Molekülebenen der äquatorial positionierten Aromaten (Pic = 4-Methylpyridin) zueinander propellerartig verdreht, wodurch die sterische Behinderung der α-Pyridin-Wasserstoffe zwischen benachbarten Ringen minimal wird. Unter den Ni-Clathraten gibt es allerdings auch Beispiele, in denen diese "Propeller"-Anordnung, anscheinend aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den verzerrten Oktaeder-Einheiten und den eingeschlossenen "Gast"-Molekülen bzw. wegen Packungseffekten im Kristall nicht möglich ist. Die Molekülflächen der äquatorialen, transständigen Pyridinderivate im verzerrten Oktaeder sind z.B. in den Einschlußverbindungen $Ni(NCS)_2Pic_4 \cdot 2$-Methylnaphthalin und $Ni(NCS)_2Pic_4 \cdot 2$-Bromnaphthalin[189] nahezu parallel und bilden zu ihren äquatorialen Nachbarsubstituenten Winkel bis annähernd 90° aus. Diese Ligandenkonfiguration hat allerdings aus sterischen Gründen eine Aufweitung der äquatorialen Ni-N-Adduktbindung zur

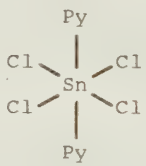
Folge (ohne "Propeller": 2.162 Å; mit "Propeller: (gemittelt) 2.130 Å). Weitere Beispiele, in denen ebenfalls Winkel bis zu 90° zwischen benachbarten, äquatorial angeordneten Pyridinmolekülen nachgewiesen werden konnten, sind die Einkristallstrukturen der Verbindungen $MgCl_2Py_4$ [190], $MgCl_2Py_4 \cdot 2\ Py$ [191], sowie $Ni(NCS)_2Py_4$ [192] und $Co(NCS)_2Py_4$ [193]. Besteht aber in äquatorial koordinierten Aromaten, wie z.B. dem Pyrazol, neben der Adduktbindung zum Zentralatom die Möglichkeit weiterer intramolekularer Wechselwirkungen, etwa der Art NH...X (X= Halogen), so richten sich die Ebenen der ringförmigen Liganden parallel zur axialen M-X-Bindung (M=Zentralatom) aus. Dies ist in den Verbindungen $NiCl_2(Pyrazol)_4$ [194] und $NiBr_2(Pyrazol)_4$ [195] zu beobachten.

Wie die aus zahlreichen Publikationen vermittelte Erfahrung zeigt, ist es in vielen Fällen äußerst schwierig, bei bekannter Stöchiometrie einer Additionsverbindung aus den Ergebnissen von IR- und Raman-spektroskopischen Untersuchungen Rückschlüsse auf die Anordnung der Liganden, z.B. im verzerrten Oktaeder zu ziehen, solange nicht Einkristallstrukturdaten vergleichbarer Systeme zur Verfügung stehen [27,168,169,171]. Bisher ist noch kein Modell entwickelt worden, das bei einer vorgegeben Reaktionsführung eine sichere Entscheidung in der Frage der Bildung eines annähernd oktaedrischen cis- oder trans-Isomers für Additionsverbindungen der Haupt- und Nebengruppenelemente ermöglicht [196,197]. ZAROBSKY [198] z.B. entwickelte ein Modell zur Beurteilung der Stereochemie verzerrt oktaedrischer Sn-Komplexe, das auf einer Abschätzung der intramolekularen, nichtbindenden van der Waals-Wechselwirkungen basiert. Dazu werden die "sterischen Winkel" der Ligandenatome in der ersten Koordinationssphäre aus deren Abstand zum Zentralatom und ihrem van der Waals-Radius berechnet. Der Autor konnte auf diese Weise erfolgreich die Stereochemie der Sn-Komplexe vom Typ $SnCl_4L_2$ (L=Ligand) voraussagen. CARTY et al. [199] wandte diese stereochemische Betrachtungsweise bei der Beurteilung der Geometrie im $InBr_3Py_3$ an und kam, in Übereinstimmung mit IR- und Raman-spektroskopischen Untersuchungsergebnissen, zu dem Resultat einer cis-Anordnung. Wie

bereits oben erwähnt, ist aber röntgenstrukturanalytisch eine trans-Anordnung der Substituenten im Festkörper dieser Verbindung nachgewiesen worden [168]. Weitere Beispiele mit unterschiedlichen, annähernd oktaedrischen Geometrien, z.B. von Additionsverbindungen aus dem Bereich der IV. Hauptgruppe, sind in Abb. 3.13 zusammengestellt.



Lit.: 200



Lit.: 201

Lit.: 202

Lit.: 203

Abb. 3.13
Die verzerrten Oktaedergeometrien der Addukte cis-$SnCl_4(MeCN)_2$ [200], trans-$SnCl_4Py_2$ [201], trans-$GeCl_4Py_2$ [202] und trans-SiF_4Py_2 [203].

Ähnlich dem Pyridin-Komplex (1:2) zeigt auch das Addukt $AlCl_3$.2 MeCN keinen molekularen, sondern den bereits genannten ionischen Aufbau im Festkörper als $(AlCl(MeCN)_5)(AlCl_4)_2$ [25,26]. Dies macht deutlich, daß aufgrund der unterschiedlichen Molekülgrößen von Pyridin und Acetonitril sterische Gründe für die Ausbildung eines ionischen Molekülaufbaus nicht allein entscheidend sind. Mögliche Einflüsse, die die "Wahl" der Koordinationsgeometrie und des Substitutionsgrads von Halogenatomen gegen Stickstoffatome der Lewis-Base beeinflussen können, werden in Kap. 5 im Zusammenhang mit den Pulveruntersuchungen im Rahmen dieser Arbeit (siehe Kap. 4) und den aus der Literatur zugänglichen Ergebnissen spektroskopischer Messungen in Lösung diskutiert.

Im verzerrten Oktaeder der zuletzt genannten Acetonitril-Verbindung, als auch im $(AlCl_2Dipy_2)Cl$ [90] ist eine unterschiedliche Anzahl von Chloratomen aus der ersten Koordinationssphäre des Zentralatoms verdrängt und durch Lewis-Base-Moleküle ersetzt worden. Im Unterschied zum Dipyridin-Komplex werden diese Cl^--Ionen entsprechend den Eigenschaften einer Lewis-Base, in dem $AlCl_3$-MeCN-Addukt durch nicht komplexiertes $AlCl_3$ zum $AlCl_4^-$ koordiniert. Es ist erstaunlich, daß sich bei der Kristallisation des $(AlCl_2Dipy_2)Cl$ aus einer Acetonitrillösung keine $AlCl_4^-$-Ionen bilden. In der analogen Galliumverbindung, cis-$(GaCl_2Dipy_2)(GaCl_4)$ [171], sind dagegen isolierte Cl^--Ionen nicht nachgewiesen worden.

Bisher ist in der Literatur kein Beispiel einer Additionsverbindung in der Gruppe IIIb des Periodensystems bekannt, die im Festkörper sowohl in einer molekularen als auch in einer ionischen Modifikation auftritt. Bei den Chlorverbindungen des Nebengruppenelements Gold dagegen existiert neben den molekularen (1:1)-Addukten AuClPy und $AuCl_3Py$ auch der ionische, gemischtvalente Komplex $(AuCl_2Py_2)(AuCl_4)$ [204,205]. Im System $AlCl_3$/THF (THF = Tetrahydrofuran) z.B. sind die IR-Spektren [206] eines kristallinen (1:2)-Addukts auf das Vorliegen einer ionischen

Verbindung als $(AlCl_2(THF)_4)(AlCl_4)$ interpretiert worden. Die Röntgenstrukturanalyse aber zeigt dieses Addukt mit einem molekularen, trans-trigonal-bipyramidalen Molekülaufbau [23]. Die widersprüchlichen Ergebnisse könnten ihre Erklärung in der Betrachtung der Adduktdarstellungsbedingungen finden. Während COWLEY und Mitarbeiter [23] "ihr" Produkt durch eine Austauschreaktion der Lewis-Base am $AlCl_3$ erhielten, stellten DEROUAULT et al. [206] das (1:2)-Addukt durch den direkten Umsatz der Lewis-Säure in THF dar.

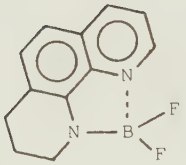
Für das $AlCl_3$-Pyridin-Addukt (1:2) ist die Existenz weiterer Modifikationen unterschiedlicher Konstitution im Festkörper nicht zu vermuten, da die röntgenstrukturanalytisch gesicherte Geometrie des im Rahmen dieser Arbeit in pyridinischer, sowie in benzolischer Lösung dargestellten und anschließend ohne Modifikationsänderung sublimierten $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$ (siehe Kap. 4.2.4) mit der IR- und Raman-spektroskopischen Identifikation eines durch eine Lewis-Base-Austauschreaktion erhaltenen $AlCl_3$-Pyridin-Komplexes im gleichen Molverhältnis verglichen werden kann. DALIBART et al.[42] erhielten das Pyridin-Addukt durch Zugabe dieser Base zu einer $AlCl_3$-Äther-Lösung. Die von ihnen aufgrund ihrer spektroskopischen Untersuchungen vorgeschlagene Molekülgeometrie ist identisch mit dem in Kap. 3.3.2 vorgestellten Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse. Diese Aussage gilt ebenfalls für das von OKUDA et al. [207] mittels der ^{81}Br-NQR-Spektroskopie untersuchte Bromderivat.

Die Molekülgeometrien der Addukte $InCl_3Py_2$ [208] und $TlCl_3Py_2$ [209] sind bisher nur mittels IR- und Raman-spektroskopischen Messungen untersucht worden. Beide Verbindungen sollen demnach in der kristallinen Phase molekulare, trans-trigonal-bipyramidale Strukturen aufweisen. Wie bereits oben erwähnt, können die Schwingungsspektren von Additionsverbindungen der III. Hauptgruppenelemente hinsichtlich einer sicheren Bestimmung der Molekülgeometrie nur mit Vorsicht interpretiert werden. Nur eine röntgenographische Einkristalluntersuchung erbrächte den

Nachweis, ob die oben genannten Indium- und Thallium-Addukte eine andere Molekülgeometrie im Festkörper aufweisen, als ihre analogen Aluminium- und Galliumverbindungen.

Eine Sonderstellung unter den Komplexverbindungen der Elemente der III. Hauptgruppe nehmen die Addukte der Borhalogenide mit Lewis-Basen ein. Da für dieses Element bisher maximal die Koordinationszahl vier gefunden worden ist, müssen höhere Adduktverhältnisse als 1:1 zur Bildung von ionischen Verbindungen führen. Während die von TÖPEL [177] röntgenstrukturanalytisch untersuchten BX_3Py-Addukte (1:1) (X=F, Cl, Br) alle eine annähernd tetraedrische Molekülgeometrie aufweisen, existiert neben dem molekularen BJ_3Py (1:1) auch ein $(BJ_2Py_2)^+ J^-$. In der zuletzt genannten Verbindung ist ein Jodid-Ion am Zentralatom durch ein weiteres Pyridin-Molekül ersetzt, woraus die Ionenbildung resultiert. Diese Ionen ordnen sich im Kristall in nach Kationen und Anionen getrennte Schichten an.

Vergleichbar mit der Verbindung $Me_2AlN(C_2H_5)C_2H_4NMe_2$ [128] ist das von KLEBE [210] ebenfalls mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse untersuchte 1-Difluorboryl-1,2,3,4-tetrahydro-1,10-phenanthrolin (TBF_2) (siehe Abb. 3.14). Beide Verbindungen weisen als Besonderheit ihres molekularen Aufbaus die Befähigung auf, zusätzlich zu einer, als Einfachbindung zu bezeichnenden M-N-Verknüpfung (M=B, Al) eine intramolekulare M-N-Adduktwechselwirkung unter Bildung eines Chelat-Fünfrings einzugehen. Diese Anordnung ermöglicht den direkten Vergleich einer M-N-Einfachbindung (Al-Struktur: 1.770(2) Å; B-Komplex: 1.500(6) Å) zu einer koordinativen Verknüpfung zwischen denselben Atomen (Al-Verbindung: 1.963(2) Å, B-Addukt: 1.629 Å). Damit ist die Adduktbindung beim Bor um 8.6% und beim Aluminiumum um 10.9% gegenüber der entsprechenden Einfachbindung aufgeweitet.



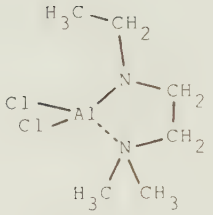


Abb. 3.14:
Beispiele von Chelat-Komlexen des Bors und des Aluminiums (siehe Text).

3.4. Die Hydrolyseprodukte

3.4.1 Die Struktur des PyHCl

Die Verbindung Pyridiniumchlorid entsteht als Hydrolyseprodukt bei der Darstellung des $AlCl_3Py_3$ in pyridinischer Lösung. Sie kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ und stellt damit eine weitere Modifikation dieser Substanz, neben der von RERAT [211] in der Raumgruppe $P2_1/m$ nachgewiesenen Form, dar.

In der asymmetrischen Einheit der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Einkristalle dieser Substanz befinden sich zwei symmetrieunabhängige PyHCl-Einheiten, die den für diese Verbindung bereits bekannten ionischen Aufbau aus Pyridinium-Kationen und Chlorid-Anionen zeigen (siehe Abb. 3.15). Die Abstände zwischen den Ring-Stickstoffatomen und den ihnen benachbarten Cl^--Ionen sind mit 3.068(7) Å und 3.110(8) Å deutlich kürzer als die Summe ihrer van der Waals-Radien (siehe die Tabellen 3.13 und 3.14). Diese N-Cl-Abstandswerte befinden sich damit in der Größenordnung von NH...Cl-Wasserstoffbrückenbindungen. Die N-Cl-Verknüpfungsachse liegt dabei nicht parallel zur Linie N-C3 des jeweiligen Pyridiniumrings, sondern bildet zu dieser einen Winkel von 171.1(4)° (Ring I) bzw. 170.6(4)° (Ring II). Betrachtet man anstelle dieses Winkels den senkrechten Abstand der Chloridionen von der Pyridinium-Molekülebene, so ergibt sich für das Cl1-Ion ein Betrag von 0.39(1) Å zur Ebene des Rings I und entsprechend für das Cl2-Ion ein Wert von 0.331(9) Å zur Ebene des Rings II. Die Molekülebenen der Pyridiniumionen I und II bilden zueinander einen Winkel von 71.8°. Die Abweichungen der einzelnen Ringatome von ihren Molekülebenen sind in der Tabelle 3.15 zusammengefaßt. In den beiden Kationen sind die Abstände zwischen benachbarten Atomen innerhalb der einfachen, die Winkel innerhalb der zweifachen Standardabweichung gleich. Sie weichen aber, u.a. aufgrund den in Abb. 3.15 zu erkennenden Librationsbewegungen einiger Ringatome um den Molekülschwerpunkt und nicht zuletzt wegen des größeren Bestimmungsfehlers etwas von den vergleichbaren Werten im reinen Pyridin [148] und im Pyridintrihydrat [149] ab (siehe Tab. 3.17).

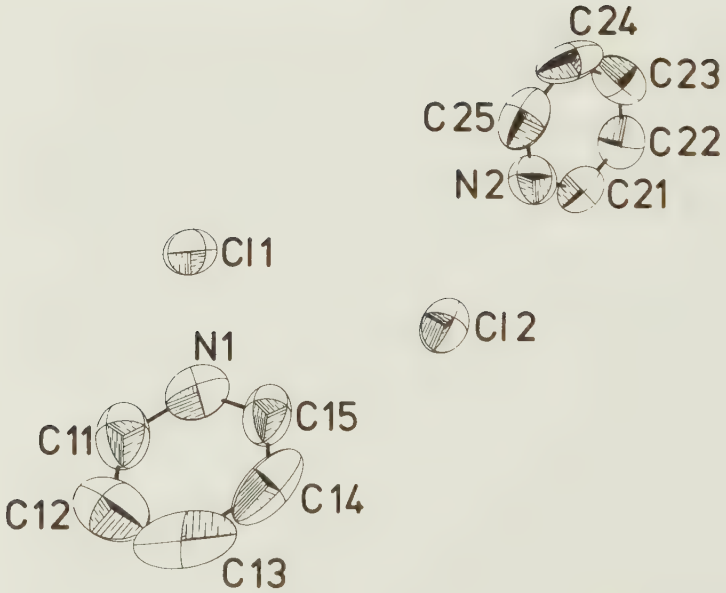


Abb. 3.15:
Die asymmetrische Einheit im Einkristall der Verbindung PyHCl ($P2_1/c$); die Temperaturellipsoide umfassen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 3.13

Bindungsabstände und -winkel im PyHCl; Standardabweichungen in Klammern

Atome	Abstand (Å)	Atome	Winkel (°)
Cl1 - N1	3.068(7)		
Cl2 - N2	3.110(8)		
N1 - C11	1.31(1)	C15 - N1 - C11	120.4(8)
C11 - C12	1.32(2)	N1 - C11 - C12	120.9(9)
C12 - C13	1.36(2)	C11 - C12 - C13	121.5(1.1)
C13 - C14	1.40(2)	C12 - C13 - C14	118.1(1.0)
C14 - C15	1.35(2)	C13 - C14 - C15	118.3(1.0)
C15 - N1	1.35(2)	C14 - C15 - N1	120.8(8)
N2 - C21	1.32(1)	C25 - N2 - C21	122.7(8)
C21 - C22	1.31(2)	N2 - C21 - C22	120.7(9)
C22 - C23	1.35(2)	C21 - C22 - C23	121.1(9)
C23 - C24	1.41(2)	C22 - C23 - C24	119.9(1.0)
C24 - C25	1.42(2)	C23 - C24 - C25	115.8(1.0)
C25 - N2	1.30(2)	C24 - C25 - N2	119.7(9)

Tabelle 3.14

Intermolekulare Abstände im PyHCl, die annähernd gleich oder kleiner als die Summe der van der Waals-Radien (r_{ij}) der beteiligten Atome sind; Standardabweichungen in Klammern

Atome	Abstand (Å)	van der Waals-Radien (Å) PAULING [145]	BONDI [147]
Cl1 - N1	3.068(7)	3.30	3.30
Cl2 - N2	3.110(8)		
Cl1 - C21	3.36(1)	3.40	3.45
Cl2 - C15	3.405(9)		

In der Elementarzelle sind die PyHCl-Einheiten auf den vier allgemeinen Lagen der Raumgruppe $P2_1/c$ positioniert. Die Projektion auf die (a,b)-Ebene zeigt anschaulich eine zick-zack-Anordnung parallel zur b-Achse, sowie die Ausrichtung der Molekülebenen der beiden unabhängigen Pyridiniumringe relativ zur Projektionsachse. Die symmetrieäquivalenten Kationen sind ca. 4 Å, die Anionen ca. 4.7 Å voneinander entfernt (s. Abb. 3.16 und Tab. 3.16). Zwischen den beiden unabhängigen PyHCl-Einheiten bestehen Cl-C-Kontaktabstände, die annähernd gleich oder kleiner als die Summe ihrer van der Waals-Radien sind (siehe Tabelle 3.14). Diese charakteristischen Wechselwirkungen bilden, zusammen mit den Wasserstoffbrückenbindungen ein Netz interionischer Kontakte, die das kristalline Gefüge stabilisieren. Dabei ist nicht ausgeschlossen, daß noch weitere Abstände zwischen Ring-Wasserstoffatomen und Cl^--Ionen existieren, die kürzer als die Summe ihrer van der Waals-Radien sind. Die Wasserstoffatompositionen konnten in Differenz-Fourier-Rechnungen nicht ermittelt werden. In Anbetracht der Größe der Temperaturfaktoren aller Ringatome wäre die Berechnung dieser Atomlagen nur mit sehr großer Ungenauigkeit möglich und ist in Hinblick auf ihren geringen Aussagewert nicht durchgeführt worden.

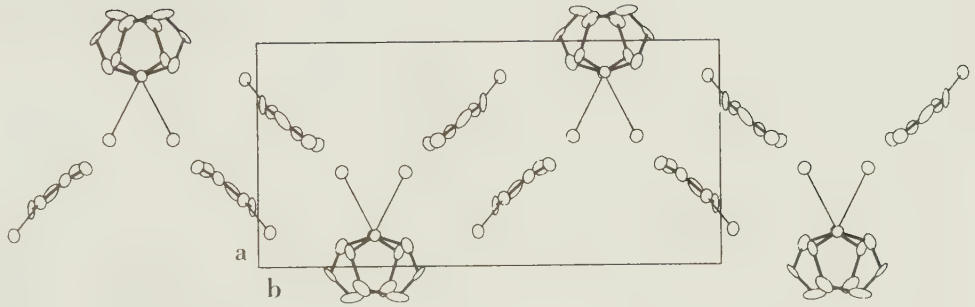


Abb. 3.16:
Projektion des Elementarzelleninhalts von PyHCl auf die (a,b)-Ebene (Z=8). Die Cl-Anionen sind mit den Pyridin-N-Atomen der zugehörigen Kationen durch Linien verbunden.

Tabelle 3.15
Abweichungen der Atome der Pyridiniumionen von der Ringebene im PyHCl;
Standardabweichungen in Klammern

	Abweichungen von der Ringebene (x 10^{-3}) (Å)					
	N	C1	C2	C3	C4	C5
Ring I	6(10)	-10(10)	1(10)	10(10)	-14(10)	6(10)
Ring II	1(9)	-11(9)	-13(9)	-4(9)	-7(9)	10(9)

Tabelle 3.16
Minimale intermolekulare Abstände in der Elementarzelle von PyHCl; Standardabweichungen in Klammern

Atome	Abstand (Å)	Atome	Abstand (Å)
Cl1 - Cl2	5.039(3)	N1 - N2	5.21(1)
Cl1 - N2	4.026(9)	Cl2 - N1	4.414(9)
Cl1 - C21	3.36(1)	Cl2 - C11	3.489(9)
Cl1 - C22	3.545(8)	Cl2 - C12	4.07(1)
Cl1 - C23	3.63(1)	Cl2 - C13	4.18(2)
Cl1 - C24	4.30(1)	Cl2 - C14	3.552(9)
Cl1 - C25	3.623(8)	Cl2 - C15	3.405(9)
Cl1 - Cl1	4.703(3)	Cl2 - Cl2	4.711(3)
N1 - N1	4.010(8)	N2 - N2	3.90(1)
C11 - C11	4.42(1)	C21 - C21	3.87(1)
C12 - C12	4.16(1)	C22 - C22	5.71(2)
C13 - C13	4.28(2)	C23 - C23	6.45(2)
C14 - C14	5.26(1)	C24 - C24	7.25(2)
C15 - C15	4.75(1)	C25 - C25	5.71(2)

Tabelle 3.17

Mittlere Bindungsabstände und mittlere Bindungswinkel in den Pyridinringen des PyHCl, Pyridin und Pyridin.3 H_2O ; Standardabweichungen in Klammern

Verbindung	Mittlere Bindungsabstände (Å)		
	N-C1 C5-N	C1-C2 C4-C5	C2-C3 C3-C4
Pyridin [148]	1.336(3)	1.381(3)	1.378(3)
Pyridin.3 H_2O [149]	1.339(6)	1.369(6)	1.373(6)
PyHCl:			
Py-Ring I	1.33(2)	1.34(2)	1.38(2)
Py-Ring II	1.31(2)	1.37(2)	1.38(2)

Verbindung	Mittlere Bindungswinkel (°)			
	C1-N-C5	N-C1-C2 C4-C5-N	C1-C2-C3 C3-C4-C5	C2-C3-C4
Pyridin [148]	116.6(2)	123.7(2)	118.6(2)	118.8(2)
Pyridin.3 H_2O [149]	115.9(4)	124.1(4)	118.5(4)	119.0(4)
PyHCl:				
Py-Ring I	120.4(8)	120.9(9)	119.9(1.0)	118.1(1.0)
Py-Ring II	122.7(8)	120.2(9)	118.5(9)	119.9(1.0)

3.4.2 Die Struktur des $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$

Die Verbindung Chlorotrispyridinium Bis(tetrachloroaluminium(III), $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$, die als Hydrolyseprodukt bei der Adduktdarstellung von $AlCl_3$ mit Pyridin im Verhältnis 1:2 in benzolischer Lösung entsteht, zeigt in der asymmetrischen Einheit ihrer Elementarzelle neben zwei $AlCl_4^-$-Ionen, mit der bekannten verzerrt tetraedrischen Anordnung der Cl-Atome um das Metallatom, drei Pyridinium-Kationen, die sich an den Ecken eines annähernd gleichseitigen Dreiecks im Abstand 3.014(7) Å, 3.05(1) Å und 3.06(1) Å um ein Chlorid-Ion gruppieren (siehe Abb. 3.17 und Tab. 3.18). Die genannten Abstände zwischen den Pyridinium-Stickstoffatomen und dem Cl^--Ion sind deutlich kürzer als die Summe ihrer van der Waals-Radien (siehe Tab. 3.19) und lassen daher auf die Existenz einer NH...Cl-Wasserstoffbrückenbindung schließen. Damit bildet die $(PyH)_3Cl$-Gruppierung, aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung im Kristall, ein zweifach positiv geladenes Kation zu den beiden $AlCl_4^-$-Anionen.

Die Geometrie dieses Kations ist nicht planar, sondern kann mit einer pyramidalen Anordnung verglichen werden, da das Cl^--Ion einen Abstand von 0.91 Å zu einer, durch die drei Pyridinium-Stickstoffatome gelegten Ebene aufweist. Vergleichbar mit der Ionenanordnung im Einkristall des PyHCl ($P2_1/c$), ist auch im $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$ die Achse zwischen dem N-Atom und Cl^--Ion in allen drei Ringmolekülen nicht parallel zu einer Linie zwischen den Ringatomen N und C3, sondern bildet Winkel mit Werten von 160.6(3)° (Ring I), 155.0(6)° (Ring II) und 170.4(9)° (Ring III).

Die Ringebenen der Pyridinium-Einheiten weisen zueinander Winkel zwischen 39.1° und 80.0° auf. Während die Auslenkungen der Atome von der jeweiligen Ringebene innerhalb der ein- bis zweifachen Standardabweichung bleiben (siehe Tab. 3.20), ergeben sich für die Bindungsabstände und -winkel in den Ringsystemen teilweise größere Differenzen zu den vergleichbaren Werten im Pyridin [148] und im Pyridintrihydrat [149] (siehe Tab. 3.21).

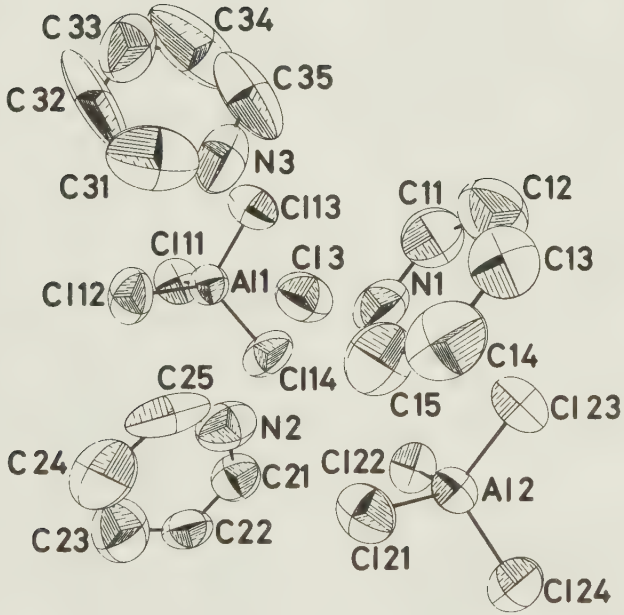


Abb. 3.17:
Die Struktur der Verbindung $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$; die Temperaturellipsoide umfassen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 3.18

Bindungsabstände und -winkel im $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$;
Standardabweichungen in Klammern

Atome	Abstand (Å)	Atome	Winkel (°)
Cl3 - N1	3.014(7)	N1 - Cl3 - N2	111.2(2)
- N2	3.06(1)	N1 - Cl3 - N3	105.9(3)
- N3	3.05(1)	N2 - Cl3 - N3	117.3(3)
Al1 - Cl11	2.113(3)	Cl11 - Al1 - Cl12	110.3(1)
- Cl12	2.122(3)	Cl11 - Al1 - Cl13	108.3(1)
- Cl13	2.102(3)	Cl11 - Al1 - Cl14	110.7(1)
- Cl14	2.106(3)	Cl12 - Al1 - Cl13	109.5(1)
		Cl12 - Al1 - Cl14	107.7(1)
		Cl13 - Al1 - Cl14	110.3(1)
Al2 - Cl21	2.122(3)	Cl21 - Al2 - Cl22	109.2(1)
- Cl22	2.112(3)	Cl21 - Al2 - Cl23	109.6(1)
- Cl23	2.106(3)	Cl21 - Al2 - Cl24	107.7(1)
- Cl24	2.116(3)	Cl22 - Al2 - Cl23	110.9(1)
		Cl22 - Al2 - Cl24	108.9(1)
		Cl23 - Al2 - Cl24	110.4(1)
N1 - C11	1.31(1)	C15 - N1 - C11	122.1(7)
C11 - C12	1.36(1)	N1 - C11 - C12	119.7(8)
C12 - C13	1.36(1)	C11 - C12 - C13	122.0(8)
C13 - C14	1.33(1)	C12 - C13 - C14	118.9(9)
C14 - C15	1.43(2)	C13 - C14 - C15	121.2(9)
C15 - N1	1.40(1)	C14 - C15 - N1	116.0(8)
N2 - C21	1.36(2)	C25 - N2 - C21	122.9(1.1)
C21 - C22	1.36(2)	N2 - C21 - C22	116.6(1.1)
C22 - C23	1.40(2)	C21 - C22 - C23	123.9(1.3)
C23 - C24	1.35(2)	C22 - C23 - C24	123.9(1.3)
C24 - C25	1.40(2)	C23 - C24 - C25	116.2(1.3)
C25 - N2	1.31(2)	C24 - C25 - N2	120.7(1.2)
N3 - C31	1.26(3)	C35 - N3 - C31	117.9(1.6)
C31 - C32	1.39(3)	N3 - C31 - C32	128.4(1.8)
C32 - C33	1.26(4)	C31 - C32 - C33	106.7(2.0)
C33 - C34	1.34(4)	C32 - C33 - C34	131.5(2.5)
C34 - C35	1.33(3)	C33 - C34 - C35	113.9(2.0)
C35 - N3	1.31(3)	C34 - C35 - N3	121.0(1.7)

Tabelle 3.19
Intermolekulare Abstände im $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$, die annähernd gleich oder kleiner als die Summe der van der Waals-Radien (r_{ij}) der beteiligten Atome sind; Standardabweichungen in Klammern

Atome	Abstand (Å)	van der Waals-Radien (Å) PAULING [145]	BONDI [147]
Cl3 - N1	3.014(7)	3.30	3.30
Cl3 - N2	3.06(1)		
Cl3 - N3	3.05(1)		
Cl14 - C11	3.436(9)	3.40	3.45

Tabelle 3.20
Abweichungen der Atome der Pyridiniumionen von der Ringebene im $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$;
Standardabweichungen in Klammern

	Abweichungen von der Ringebene (x 10^{-3}) (Å)					
	N	C1	C2	C3	C4	C5
Ring I	-9(12)	17(12)	-10(12)	-6(12)	14(12)	-7(12)
Ring II	14(11)	-5(11)	-9(11)	14(11)	-5(11)	-9(11)
Ring III	-16(28)	2(28)	-33(28)	46(28)	-23(28)	-8(28)

Der Grund für die hohen Standardabweichungen dieser Winkel ist in der Größe der anisotropen Temperaturfaktoren zu sehen, die ein Maß für die starken Librationsbewegungen einiger Ringatome um ihren Molekülschwerpunkt darstellen. Diese Schwingungen sind in ihrer ausgeprägten Form weitgehend auf die Pyridiniummoleküle II und III beschränkt (siehe Abb. 3.17). Vergleicht man in diesem Zusammenhang die N-Cl-Abstände in der $(PyH)_3Cl$-Einheit,

so fallen die bis zu 0.046 Å längeren Distanzen der Ringe II und III zum Chlorid-Ion auf. Anscheinend besteht ein Zusammenhang zwischen einer, im Vergleich zum Ringmolekül I schwächeren NH...Cl-Wasserstoffbrückenbindung zu den Pyridinium-Kationen II und III und den verstärkten Librationsbewegungen ihrer Ringatome. Aufgrund dieser großen Temperaturfaktoren ist aus den, bereits im letzten Kapitel genannten Gründen auf die Berechnung der Wasserstoffatompositionen verzichtet worden.

In der Elementarzelle sind acht Formeleinheiten dieser Verbindung auf den acht allgemeinen Punktlagen der Raumgruppe Pbca angeordnet. Die Abbildungen 3.18 und 3.19 zeigen jeweils Projektionen des Elementarzelleninhalts auf die (a,c)- bzw. (b,c)-Ebene. In der zuerst genannten Abbildung ((a,c)-Ebene) wird, neben der gewinkelten Geometrie der $((PyH)_3Cl)^{2+}$-Kationen, der kristalline Aufbau in Form einer Schichtung des Typs ABAB von mit Kationen bzw. Anionen besetzten Ebenen parallel zur c-Achse deutlich. So sind in der Elementarzelle bei ungefähr x=0 und x=1/2 ausschließlich $((PyH)_3Cl)^{2+}$-Einheiten und bei annähernd x=1/4 und x=3/4 nur $AlCl_4^-$-Ionen angeordnet. Die Anionen stehen dabei paarweise zusammen und zeigen eine "auf Lücke"-Anordnung ihrer Cl-Atome (siehe Abb. 3.19).

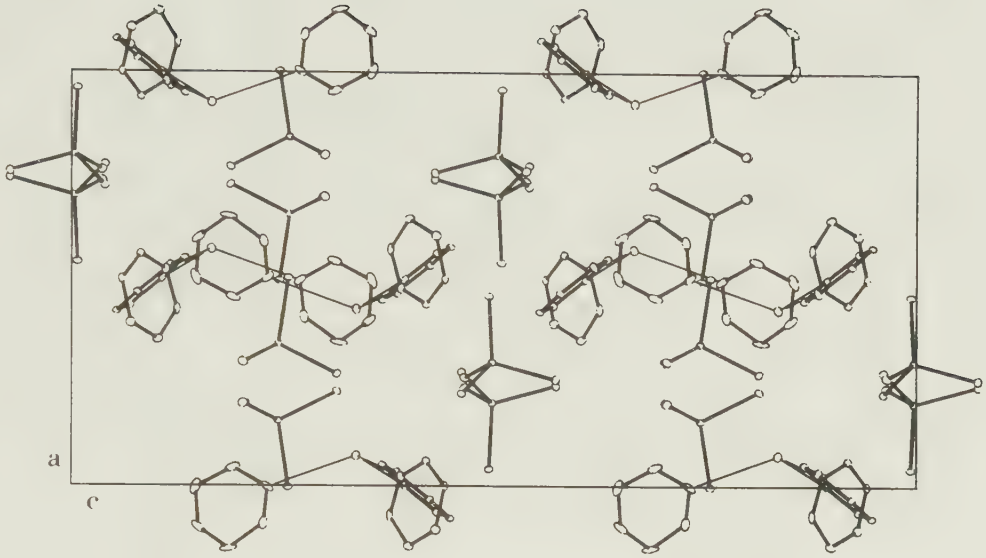


Abb. 3.18:
Projektion des Elementarzelleninhalts (Z=8) von $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$ auf die (a,c)-Ebene. Die NH...Cl-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Cl^--Ionen und den Pyridin-N-Atomen sind durch Linien angedeutet.

Tabelle 3.21
Mittlere Bindungsabstände und mittlere Bindungswinkel in den Pyridinringen des $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$, Pyridin und Pyridin.3 H_2O ;
Standardabweichungen in Klammern

Verbindung	Mittlere Bindungsabstände (Å)		
	N-C1 C5-N	C1-C2 C4-C5	C2-C3 C3-C4
Pyridin [148]	1.336(3)	1.381(3)	1.378(3)
Pyridin.3 H_2O [149]	1.339(6)	1.369(6)	1.373(6)
$((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$:			
Py-Ring I	1.36(1)	1.40(2)	1.35(1)
Py-Ring II	1.34(2)	1.38(2)	1.38(2)
Py-Ring III	1.29(3)	1.36(3)	1.30(4)

Verbindung	Mittlere Bindungswinkel (°)			
	C1-N-C5	N-C1-C2 C4-C5-N	C1-C2-C3 C3-C4-C5	C2-C3-C4
Pyridin [148]	116.6(2)	123.7(2)	118.6(2)	118.8(2)
Pyridin.3 H_2O [149]	115.9(4)	124.1(4)	118.5(4)	119.0(4)
$((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$:				
Py-Ring I	122.1(7)	117.9(8)	121.6(9)	118.9(9)
Py-Ring II	122.9(1.1)	118.7(1.2)	120.1(1.3)	123.9(1.3)
Py-Ring III	117.9(1.6)	124.7(1.8)	110.3(2.0)	131.5(2.5)

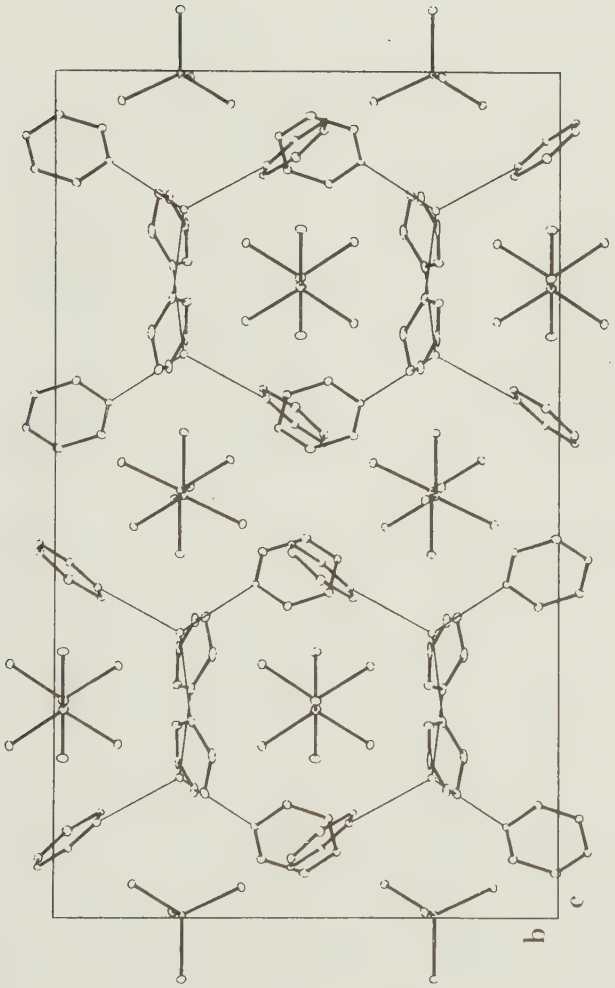


Abb. 3.19:
Projektion des Elementarzelleninhalts (Z=8) von $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$ auf die (b,c)-Ebene. Die NH...Cl-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Cl^--Ionen und den Pyridin-N-Atomen sind durch Linien angedeutet.

Tabelle 3.22

Minimale intermolekulare Abstände in der Elementarzelle von $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$; Standardabweichungen in Klammern

Atome	Abstand (Å)	Atome	Abstand (Å)
Cl3 - Al2	4.669(3)	Al2 - N1	4.485(7)
Cl3 - Al1	4.572(3)	Al2 - N2	4.65(1)
Cl3 - C32	3.59(2)	Al2 - N3	6.91(1)
N1 - N2	5.01(2)	Al1 - N1	4.608(7)
N1 - N3	4.84(2)	Al1 - N2	4.46(1)
N2 - N3	5.22(2)	Al1 - N3	4.43(1)
Cl11 - C31	3.55(2)	Cl21 - C15	3.57(1)
Cl12 - C11	3.542(9)	Cl22 - C21	3.51(1)
Cl13 - N3	3.62(2)	Cl23 - N1	3.698(7)
Cl14 - C11	3.436(9)	Cl24 - C25	3.68(2)

3.4.3 Die Kristallstrukturen der Hydrolyseprodukte im Vergleich

In der Literatur sind bis jetzt die Ergebnisse röntgenanalytischer Untersuchungen von folgenden Pyridiniumsalzen bekannt: PyHCl ($P2_1/m$) [211], PyHJ [212], $PyHNO_3$ [213], $PyH(Cr(NCS)_4(NH_3)_2)$ (Pyridiniumreineckat) [214], $PyHJCl_2$ [215], $PyHTlJ_4$ [216], sowie von $PyHPF_6$, $PyHAsF_6$, $PyHSbF_6$ [217] und $PyHSbCl_6$ [218]. Der wichtigste Unterschied zwischen den genannten Beispielen besteht in der Existenz von Wasserstoffbrückenbindungen ausschließlich bei den Verbindungen PyHCl und $PyHNO_3$. In den Einkristallen der übrigen Substanzen spielen Wasserstoffbrückenbindungen aufgrund zu großer Abstände zwischen Kationen und Anionen und (oder) infolge einer Fehlordnung der Pyridiniummoleküle anscheinend keine Rolle.

Die Einkristalle der beiden PyHCl-Modifikationen sind aus verschiedenen Lösungsmitteln gezüchtet worden. RÉRAT [211] gewann PyHCl-Kristalle ($P2_1/m$) aus einer alkoholischen Lösung, im Gegensatz zu der im Rahmen dieser Arbeit aus einem pyridinischen Medium auskristallisierten Modifikation ($P2_1/c$). Ein Vergleich der beiden Kristallstrukturen macht einige Unterschiede deutlich, wie z.B. die Gegenüberstellung ihrer kristallographischen Daten in Tabelle 3.23 zeigt. Im PyHCl ($P2_1/m$) liegen die Atome N und C3 auf einer Spiegelebene, zu der das Cl-Atom einen Abstand von 0.14 Å aufweist. Die Ringebenen aller Kationen sind parallel zur b-Achse ausgerichtet und bilden zur c-Achse einen Winkel von ca. 45°. Der N-Cl-Abstand dieser Modifikation ist mit 2.95 Å bemerkenswert kurz und ist ein Beispiel für eine sehr starke Wasserstoffbrückenbindung [219,220]. Diese Interpretation muß aber unter dem Vorbehalt gesehen werden, daß RÉRAT die Atompositionen nur bis zu einem R-Wert von 26% verfeinern konnte. Dieser hohe Fehlerwert läßt auf erhebliche Unstimmigkeiten in dem angegebenen Strukturmodell schließen, sodaß z.B. der genannte N-Cl-Abstandswert mit Sicherheit als sehr ungenau anzusehen ist. Geht man von einer annähernd korrekten Bestimmung der Gitter-

Tabelle 3.23
Die kristallographischen Daten der beiden Modifikationen von PyHCl; Standardabweichungen in Klammern

	Raumgruppe	
	$P2_1/m$ *)	$P2_1/c$
a (Å)	7.63(1)	8.479(3)
b (Å)	8.12(2)	17.702(3)
c (Å)	4.80(2)	8.019(3)
β (°)	90(1)	95.23(3)
V $(Å)^3$	296	1199
Z	4	8
$d_{theor.}$ (g/cm^3)	1.30	1.27
R-Wert	0.26	0.069

*) Lit. 211

metrik und der Raumgruppe durch den Autor aus, so bleibt festzustellen, daß von der Verbindung PyHCl bei Raumtemperatur zwei Modifikationen existieren. Die Auswertung eines qualitativ besseren Datensatzes von PyHCl in $P2_1/m$ muß zeigen, ob sich die Längenbeträge der Wasserstofbrückenbindungen in beiden Modifikationen tatsächlich um mehr als 0.15 Å unterscheiden.

Die gemittelten Bindungsabstände und -winkel innerhalb der Pyridinium-Kationen der Verbindungen PyHCl ($P2_1/c$), $PyHNO_3$ [213], $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$ und $PyH(Cr(NCS)_4(NH_3)_2)$ [214] können in Tabelle 3.24 verglichen werden. Für die entsprechenden Daten der zuletzt genannten Verbindung werden von den Autoren keine Standardabweichungen angegeben.

In Tabelle 3.25 sind einige Beispiele von Verbindungen mit NH...Cl-Bindungen zusammengefaßt. Die vergleichbaren Daten

Tabelle 3.24
Vergleich der gemittelten Bindungsabstände und -winkel innerhalb der Pyridinium-Kationen der Verbindungen PyHCl ($P2_1/c$), $PyHNO_3$ [213], $PyH(Cr(NCS)_4(NH_3)_2)$ [214] und $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$.

Verbindung	Mittlere Bindungsabstände (Å)		
	N-C1 C5-N	C1-C2 C4-C5	C2-C3 C3-C4
PyHCl ($P2_1/c$)	1.32(2)	1.36(2)	1.38(2)
$PyHNO_3$	1.35(2)	1.38(2)	1.37(2)
$PyH(Cr(NCS)_4(NH_3)_2)$	1.32	1.42	1.40
$((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$	1.33(2)	1.38(2)	1.34(3)

Verbindung	Mittlere Bindungswinkel (°)			
	C1-N-C5	N-C1-C2 C4-C5-N	C1-C2-C3 C3-C4-C5	C2-C3-C4
PyHCl ($P2_1/c$)	121.6(8)	120.5(9)	119.2(1.0)	119.0(1.0)
$PyHNO_3$	120.4(1.1)	120.2(1.1)	119.4(1.1)	120.3(1.1)
$PyH(Cr(NCS)_4(NH_3)_2)$	134.0	114.5	112.7	131.7
$((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$	121.0(1.2)	120.4(1.3)	117.3(1.5)	124.8(1.7)

aus den Einkristallstrukturen von PyHCl ($P2_1/c$) und $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$ sind in dieser Tabelle enthalten. Die Standardabweichungen (in Klammern) sind, soweit sie den zitierten Literaturstellen zu entnehmen waren, angegeben. Es wir deutlich, daß die N-Cl-Abstände in den zuletzt genannten Verbindungen alle im Bereich der starken NH...Cl-Wasserstoffbrückenwechselwirkungen zu liegen kommen. Allgemein ist für die Substanzklasse der Hydrochloride festzustellen, daß die Länge der Wasserstoffbrückenbindungen in der kristallinen Phase einer Verbindung zum einen vom "Charakter" der kovalent an das N-Atom geknüpften Substituenten und zum anderen von der Anzahl der NH...Cl-

Kontakte des jeweiligen Kations und Anions abhängt.

Die Existenz einer weiteren Phase des Pyridiniumchlorids ist bei ^{1}H-NMR-spektroskopischen-[221,222] und DSC-Untersuchungen[222] am System PyHX (X=Cl, Br, J) festgestellt worden. Erhöht man die Temperatur für PyHCl auf über 345 K (PyHBr: 269 K; PyHJ: 247 K), so zeichnet sich die entsprechende Hochtemperaturphase durch eine Fehlordnung der Pyridinium-Kationen infolge einer Rotation um die im Molekülschwerpunkt stehende Normale zur Ringebene aus. Die Umwandlungstemperatur bei 247 K für PyHJ macht verständlich, warum HARTL [212] in Einkristallen dieser Verbindung röntgenstrukturanalytisch bei Raumtemperatur nur fehlgeordnete Pyridiniummoleküle nachweisen konnte. Darüber hinaus besteht ein weiterer Unterschied zum PyHCl in der Lage der Jodid-Ionen relativ zu den Kationen, die von HARTL als polysandwichartige Anordnung zwischen Pyridiniumringen entlang der (111)-Richtung beschrieben wird (der kürzeste Abstand zwischen dem Kation und dem Anion beträgt im PyHJ etwa 3.3 Å).

In Reaktionen mit Lewis-Säuren, wie z.B. HCl, zeigt das PyHCl Eigenschaften einer Lewis-Base, da es bei Raumtemperatur ein Mol wasserfreies HCl-Gas absorbieren kann [223]. Als Produkt dieser Reaktion entsteht die Verbindung PyH...Cl-HCl, wobei ^{1}H-NMR-Untersuchungen einen hohen Assoziationsgrad der Ionen untereinander deutlich machen [224]. Mit zunehmender HCl-Konzentration bilden sich solvatisierte oder polymerisierte $H_xCl_{x+1}^-$-Anionen, während die PyH...Cl-Wechselwirkung an Bedeutung verliert.

Die Komplexierung der Cl^--Anionen im PyHCl durch Lewis-Säuren kann auch in den Systemen PyHCl/$ZnCl_2$ und PyHCl/$AlCl_3$ [225,226] nachgewiesen werden. Das $>NH^+$-Signal im ^{1}H-NMR-Spektrum einer Schmelze von reinem Pyridiniumchlorid wird als scharfes Singulett beobachtet. In einer Mischung von PyHCl und $AlCl_3$ bleibt die chemische Verschiebung des Protonensignals bis zu einer Konzentration von ca. 30 Mol-% an $AlCl_3$ nahezu unverändert [226].

Bei weiterer Zugabe der Lewis-Säure erfolgt eine, als zunehmende Abschirmung zu verstehende, Hochfeldverschiebung dieses Signals und, aufgrund der fortgeschrittenen Lewis-Säure-Base-Reaktion von $AlCl_3$ mit Cl^- zum $AlCl_4^-$-Anion, die Auflösung in ein Triplett infolge einer ^{14}N-Kopplung. Diese Beobachtung läßt einerseits auf eine gelockerte N-H-Bindung im reinen PyHCl schließen. Zum anderen interpretieren ANGELL et al. [226] die verzögerte Verschiebung des oben genannten Proton-Resonanzsignals zu höherem Feld als die Bildung einer, das Kation $(PyH...Cl...HPy)^+$ enthaltende Verbindung, wie sie in den Phasendiagrammen der Systeme 2-MepyHCl/$AlCl_3$ [227] und PyHCl/ZnCl [225] in diesem stöchiometrischen Verhältnis neben einer (1:1)-Verbindung nachgewiesen wurden.

Eine Phasenstudie des Systems PyHCl/$AlCl_3$ ist bis jetzt nicht bekannt. Das im Rahmen dieser Arbeit aus benzolischer Lösung erhaltene Hydrolyseprodukt $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$ kann als eine Mischverbindung von PyHCl mit $AlCl_3$ im Verhältnis 3:2 angesehen werden. Die Bildung der zuletztgenannten Substanz wurde aber von ANGELL et al. [226] bei der Interpretation ihrer Versuchsergebnisse nicht in Erwägung gezogen. Faßt man die bisher gemachten Beobachtungen zum Phasensystem PyHCl/$AlCl_3$ zusammen, so besteht neben den, zum System 2-MepyHCl/$AlCl_3$ analogen, Verbindungen $PyHAlCl_4$ und $((PyH)_2Cl)(AlCl_4)$ noch das $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$ mit der bisher unbekannten Koordination von drei Pyridiniummolekülen um ein Cl^--Ion in einem zweifach positiv geladenen Kation.

In der Kristallstruktur des o-Phenylendiamin.HCl [228] (Typ: $(RNH_3)^+Cl^-$; siehe Tab. 3.25) ist eine, der Geometrie des $((PyH)_3Cl)^{2+}$-Kations annähernd vergleichbare Anordnung mit einem dreifach koordinierten Cl^--Ion nachgewiesen worden. Diese stellt allerdings das Grundgerüst zu einem Netz von $H_2NC_6H_4NH_3...Cl$-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen allen Kationen und Anionen dar, wobei eine RNH_3^+-Gruppe jeweils drei NH...Cl-Kontakte mit Abständen von 3.15 Å, 3.15 Å und 3.17 Å aufweist.

Tabelle 3.25
Beispiele von röntgenstrukturanalytisch untersuchten Hydrochloriden mit NH...Cl-Wasserstoffbrückenbindungen *).

Typ	N-Cl-Abstand (Å)	Literatur
$(NH_4)^+ Cl^-$:		
CsCl-Typ	3.35	229,230)
NaCl-Typ	3.26	231)
$(RNH_3)^+ Cl^-$:		
p-Chlorophenylenamin	3.04(1) ; 3.17(1) ; 3.22(1)	232)
Adenin	3.11(5) ; 3.18(5)	305)
Hydrazin	3.12 ; 3.12 ; 3.26	235)
Phenylhydrazin	3.13(1) ; 3.16(1) ; 3.22(1)	236)
L-Phenylalanin	3.13 ; 3.23 ; 3.30	237)
p-Nitroanilin	3.140(5); 3.203(5); 3.214(5)	238)
Cyclohexylamin	3.14(5) ; 3.20(5) ; 3.25(5)	239)
o-Phenylendiamin	3.15(1) ; 3.15(1) ; 3.17(1)	228)
1,4-trans-Diaminocyclohexan.2 HCl	3.16(1) ; 3.17(1) ; 3.19(1)	240,241)
Anilin	3.17	242)
p-Phenylendiamin	3.171(2); 3.190(2); 3.249(2)	243)
Phenylethylamin	3.17 ; 3.17 ; 3.25	244)
Methylamin	3.18	320)
Guanin	3.20(4) ; 3.38(4)	234)
p-Phenylendiamin.2 HCl	3.20(1) ; 3.21(1) ; 3.25(1)	245)
Acetamid	3.267(1); 3.320(1)	246)
$(R_2NH_2)^+ Cl^-$:		
Piperidin	3.08 ; 3.13	247)
1,(2,6)-cis-Trimethylpiperidin	3.084(5)	248)
β-Dimethylamin	3.091(8); 3.126(7)	233)
Piperazin.2 HCl	3.14	249)
α-Dimethylamin	3.29(3)	250)

Fortsetzung Tabelle 3.25

Typ	N-Cl-Abstand (Å)	Literatur
$(R_3NH)^+ Cl^-$:		
Isochinolin ($P2_1/a$)	2.92	251)
Pyridin ($P2_1/m$)	2.95	211)
Pyridazin	2.996(3)	252)
Isochinolin ($P\bar{1}$)	3.00	251)
Trimethylamin	3.005(5)	253)
$((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$	3.014(7); 3.05(1) ; 3.06(1)	d. Arbeit
2-Amino-5-methylpyridin	3.025(7) (Ring-N) 3.263(7); 3.265(7)	254)
2-Acetylpyridin	3.03(2)	255)
Pyridin ($P2_1/c$)	3.068(7); 3.110(8)	d. Arbeit
4-Dimethylaminopyridin	3.081(2)	256)
2-Picolinsäure	3.10(1)	257)
Triethylamin	3.11	251)
Aminoguanidin	3.13	258)
Triamonoguanidin	3.19	259)
2,6-Hydroxypyridin	3.30(1)	260)
Guanidin	3.303(4) (gemittelt)	261)

*) Uber die genaue Lage der Wasserstoffatompositionen in NH...Cl-Wasserstoffbrückenbindungen, welche mittels Neutronenbeugungsexperimenten untersucht wurden, geben in der Literatur nur wenige Arbeiten Aufschluß. Entsprechende Messungen z.B. an verschiedenen Aminosäuren [264] ergaben bei einem mittleren N-Cl-Abstand von 3.24(8) Å eine N-H-Distanz von (gemittelt) 1.032(19) Å und einen durchschnittlichen H-Cl-Abstand von 2.26(12) Å (bei den Mittelwertangaben dieser, aus 18 Verbindungsbeispielen ermittelten, Abstandsbeträge beziehen sich die Zahlen in Klammern auf die mittlere Schwankungsbreite der Verteilungsfunktion. Bei den folgenden Betragsgrößen gibt die Zahl in Klammern dagegen die Standardabweichung an). Der N-H-Abstand variiert dabei mit Werten zwischen min. 0.995(15) Å und max. 1.078(12) Å bei den betrachteten Verbindungen nur wenig, während die H-Cl-Distanz zwischen den Beträgen von min. 2.102(4) Å und max. 2.505(8) Å schwankt.

4. Röntgenographische Pulveruntersuchungen

4.1. Anfertigung der Pulveraufnahmen

4.1.1. Reaktionsprodukte aus benzolischer Lösung

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von den durch Sublimation aus dem pulverförmigen Rohprodukt der Reaktion von $AlCl_3$ mit Pyridin im stöchiometrischen Verhältnis 1:2 in Benzol erhaltenen Einkristallen haben gezeigt, daß trotz sorgfältiger Trocknung der eingesetzten Substanzen und der verwendeten Glasgeräte (siehe Kap. 6) neben der Verbindung $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$ auch die, durch den Einfluß von Hydrolyse gebildete, Substanz $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$ entstanden ist. Die röntgenographische Untersuchung dieses Pulverprodukts sollte zum einen die Frage klären, ob sich während des Sublimationsprozesses die Modifikation dieser Verbindungen geändert hat. Läge dieser Fall vor, so ergäbe sich aufgrund der daraus resultierenden veränderten Gittermetrik ein unterschiedliches Röntgenpulverdiagramm. Zum anderen galt es zu prüfen, ob neben den röntgenstrukturanalytisch nachgewiesenen Verbindungen noch weitere Hydrolyseprodukte bzw. $AlCl_3$-Pyridin-Addukte gebildet wurden.

Die Röntgenpulveraufnahmen wurden nach dem Guinierverfahren angefertigt. Durch die Verwendung von monochromatisierter Röntgenstrahlung ($K_{\alpha 1}$) wird bei diesem Verfahren die Identifizierung und Zuordnung der Pulverlinien, insbesondere beim Vorliegen von Substanzgemischen, erleichtert. Die Aufzeichnung des Beugungsdiagramms auf einen Röntgenfilm erwies sich aufgrund des schwachen Streuvermögens der Präparate als notwendig. Die Aufnahmebedingungen wurden wie folgt gewählt:
Röntgengenerator Rigaku GEIGERFLEX
Quarzmonochromator (Fa. Huber, Rimsting/Chiemsee)
Guinierkamera Huber System 600 mit Filmkasette
Cu-$K_{\alpha 1}$- Strahlung (40 kV, 20 mA)
Die Belichtungszeit betrug 40 Stunden. Bei der Auswertung der Filmaufnahmen entsprach (gemäß der Geometrie der Guinierkamera) dem Beugungswinkel von 1° in θ eine Filmlänge von 4 mm. Der Beurteilung der Reflexintensitäten wurde folgende, grobe Skala zugrunde gelegt: ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel,

Tabelle 4.1
Experimentell bestimmte θ- und d-Werte des Pulverprodukts der $AlCl_3$-Pyridin-Adduktdarstellung (1:2) in Benzol; (Pulverdiagramm A)

θ (°)	$d_{exp.}$ (Å)	I	θ (°)	$d_{exp.}$ (Å)	I
5.58	7.92	m	11.48	3.87	m
5.98	7.39	sst	12.00	3.71	ss
6.33	6.99	s	12.13	3.67	m
6.45	6.86	st	12.20	3.64	m
6.53	6.77	s	12.38	3.59	ss
6.65	6.65	s	13.00	3.42	st
7.28	6.08	m	13.23	3.67	m
7.43	5.96	s	13.43	3.32	sst
7.53	5.88	m	13.58	3.28	m
7.82	5.66	ss	13.67	3.26	st
8.20	5.40	st	13.88	3.21	s
8.83	5.02	m	14.05	3.17	m
9.10	4.87	s	14.25	3.13	s
9.25	4.79	m	14.30	3.12	s
9.40	4.72	sst	14.68	3.04	m
9.60	4.62	s	14.85	3.01	m
9.90	4.48	m	15.03	2.97	s
10.00	4.44	ss	15.15	2.95	m
10.15	4.37	s	15.66	2.85	m
10.25	4.33	s	15.83	2.82	s
10.38	4.28	m	16.03	2.79	s
10.65	4.17	s	16.25	2.75	s
10.80	4.11	ss	16.63	2.69	s
11.03	4.03	m	16.88	2.65	s
11.15	3.98	m	18.83	2.39	s
11.35	3.91	st			

st = stark, sst = sehr stark. Tabelle 4.1 enthält die experimentell bestimmten θ- und d-Werte des Pulverdiagramms A.

Aus dem Reaktionsprodukt der Umsetzung zwischen $AlCl_3$ und Pyridin im Verhältnis 1:1 in benzolischer Lösung ließen sich sublimativ Einkristalle züchten, deren röntgenographische Untersuchung mittels Weissenberg- und Präzessionsfilmaufnahmen identische Gitterkonstanten und die gleiche Raumgruppe mit der Verbindung $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$ ergab. Da alle Versuche, bei veränderten Sub-

limationsbedingungen weitere Einkristalle mit anderer Gittermetrik zu erhalten, scheiterten, sollten Röntgenpulveraufnahmen Aufschluß über die Natur und die Zusammensetzung dieses Reaktionsprodukts geben. Die Pulveraufnahmen wurden an der bereits beschriebenen Guinierkamera unter gleichen, oben erwähnten Betriebsbedingungen durchgeführt. Tabelle 4.2 enthält die experimentell bestimmten θ- und d-Werte des Pulverdiagramms B.

Tabelle 4.2
Experimentell bestimmte θ- und d-Werte des Pulverprodukts der $AlCl_3$-Pyridin-Adduktdarstellung (1:1) in Benzol; (Pulverdiagramm B)

θ (°)	$d_{exp.}$ (Å)	I	θ (°)	$d_{exp.}$ (Å)	I
5.58	7.92	st	14.05	3.17	ss
5.98	7.39	ss	14.30	3.12	st
6.45	6.86	s	14.48	3.08	ss
6.53	6.77	ss	14.60	3.06	s
7.43	5.96	s	14.68	3.04	ss
7.82	5.66	ss	14.85	3.01	ss
8.20	5.40	sst	14.98	2.98	m
9.40	4.72	s	15.03	2.97	m
9.50	4.67	s	15.15	2.95	m
9.85	4.50	m	15.30	2.92	s
9.90	4.48	m	15.38	2.90	s
10.25	4.33	s	15.66	2.85	m
10.80	4.11	ss	15.73	2.84	m
11.03	4.03	m	15.83	2.82	m
11.15	3.98	m	16.03	2.79	s
11.33	3.92	s	16.40	2.73	s
11.38	3.90	s	16.48	2.72	s
11.48	3.87	s	16.88	2.65	m
12.00	3.70	ss	17.13	2.62	ss
12.13	3.67	ss	17.33	2.59	s
12.25	3.64	m	17.40	2.58	ss
12.45	3.57	s	17.75	2.53	ss
12.63	3.52	s	18.10	2.48	ss
12.93	3.44	ss	18.30	2.45	s
13.23	3.37	s	18.38	2.44	s
13.43	3.32	m	18.83	2.39	s
13.58	3.28	ss	20.00	2.25	s
13.67	3.26	sst			

4.1.2. Reaktionsprodukte aus pyridinischer Lösung

Die Darstellung des Aluminiumchlorid-Pyridin Addukts im Verhältnis 1:3 gelang, indem die Lewis-Base Pyridin gleichzeitig die Rolle des Lösungsmittels übernahm. Die röntgenstrukturanalytische Untersuchung der aus dieser Lösung gezüchteten Einkristalle zeigte, daß neben $AlCl_3Py_3$ auch PyHCl in der Raumgruppe $P2_1/c$ gebildet worden war. Von dem nach Abzug des Lösungsmittels erhaltenen Rohprodukt wurde eine Pulverfilmaufnahme auf der bereits beschriebenen Guinierkamera unter gleichen, oben genannten Voraussetzungen angefertigt. Die Auswertung sollte zeigen, ob neben den durch Röntgenstrukturanalyse identifizierten Pulverkomponenten noch weitere Verbindungen, u.a. im System $AlCl_3$/Pyridin, entstanden waren. Die Belichtungszeit des Röntgenfilms betrug 35 Stunden. Das Auswertungsverfahren der Filmaufnahme entsprach den zuvor genannten Beispielen. Tabelle 4.3 enthält die experimentell bestimmten θ- und d-Werte des Pulverdiagramms C.

Tabelle 4.3
Experimentell bestimmte θ- und d-Werte des Pulverprodukts der $AlCl_3$-Pyridin-Adduktdarstellung in Pyridin;
(Pulverdiagramm C)

θ (°)	$d_{exp.}$ (Å)	I	θ (°)	$d_{exp.}$ (Å)	I
5.58	7.92	st	12.20	3.64	m
5.70	7.76	s	12.25	3.63	m
5.80	7.62	s	12.35	3.60	m
5.93	7.46	st	12.60	3.53	s
6.15	7.19	s	12.90	3.45	s
6.33	6.99	s	13.00	3.42	s
6.45	6.86	m	13.23	3.67	s
6.53	6.77	m	13.43	3.32	m
6.63	6.67	ss	13.58	3.28	s
6.83	6.48	ss	13.67	3.26	m
7.00	6.32	ss	13.88	3.21	s

Fortsetzung Tabelle 4.3

θ (°)	$d_{exp.}$ (Å)	I	θ (°)	$d_{exp.}$ (Å)	I
7.25	6.10	ss	14.08	3.17	ss
7.43	5.96	s	14.25	3.13	s
7.53	5.88	st	14.30	3.12	s
7.95	5.57	s	14.48	3.08	m
8.13	5.45	s	14.60	3.06	m
8.20	5.40	m	14.68	3.04	ss
8.28	5.35	st	14.73	3.03	m
8.38	5.29	ss	14.85	3.01	ss
8.55	5.18	ss	15.03	2.97	m
8.70	5.09	ss	15.15	2.95	s
8.83	5.02	s	15.30	2.92	ss
8.98	4.93	s	15.38	2.90	m
9.10	4.87	m	15.53	2.88	s
9.40	4.72	ss	15.66	2.85	m
9.50	4.67	ss	15.98	2.80	ss
9.66	4.59	ss	16.03	2.79	s
9.90	4.48	s	16.10	2.78	s
10.00	4.44	ss	16.75	2.67	s
10.15	4.37	ss	16.88	2.65	m
10.25	4.33	ss	17.13	2.62	ss
10.38	4.28	ss	17.25	2.60	ss
10.48	4.23	s	17.33	2.59	st
10.60	4.19	s	17.40	2.58	m
10.65	4.17	m	17.58	2.55	m
10.95	4.05	s	18.10	2.48	ss
11.01	4.03	s	18.30	2.45	ss
11.15	3.98	st	18.38	2.44	s
11.25	3.95	ss	18.50	2.43	ss
11.35	3.91	st	18.70	2.40	ss
11.48	3.87	m	18.83	2.39	m
11.65	3.82	st	18.98	2.37	m
11.73	3.79	s	19.05	2.36	ss
11.85	3.75	s	19.30	2.33	ss
11.90	3.74	sst	19.55	2.30	ss
12.00	3.70	m	20.00	2.25	ss
12.13	3.67	m	20.45	2.20	s

4.2. Diskussion der Pulveraufnahmen

4.2.1. Berechnung von Röntgenpulverdaten aus Einkristallstrukturparametern

Zur Identifizierung der $AlCl_3$-Pyridin-Additionsverbindungen und zur besseren Unterscheidung von ihren Hydrolyseprodukten in den Röntgenpulveraufnahmen wurden aus den Einkristallstrukturdaten die Reflexmaxima in Abhängigkeit vom Streuwinkel der Addukte $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$ und $AlCl_3Py_3$, sowie der Verbindungen $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$ und PyHCl ($P2_1/c$) berechnet. Dazu konnte ein Programm von JEITSCHKO et al. [262] verwendet werden, das aus der Gittermetrik und den Atompositionen in der Elementarzelle die θ- und d-Werte, sowie die relativen Intensitäten I/I_0 der möglichen Pulverlinien bestimmt. Die Atomformfaktoren der einzelnen Elemente sind der Publikation von MOORE [263] entnommen. Die berechneten Intensitäten sind bezüglich der Wärmebewegung der Atome im Einkristall durch Eingabe ihrer isotropen Temperaturfaktoren korrigiert. Die Tabellen 4.4 bis 4.7 beinhalten die Ergebnisse dieser Rechnungen und enthalten alle θ- und d-Werte von Reflexen mit einer berechneten relativen Intensität $I/I_0 > 10$. Der geschätzte Auswertfehler der Pulverfilmaufnahmen liegt bei ± 0.1 mm, was einem Fehlerbereich der experimentell bestimmten θ-Werte von ± 0.03 Grad entspricht. Zum besseren Vergleich der experimentellen mit den berechneten Daten sind in den genannten Tabellen alle Reflexlagen unabhängig von ihrer Intensität aufgeführt, die innerhalb des oben angegebenen Fehlerbereichs der experimentell bestimmten Beugungswinkel zu liegen kommen.

Tabelle 4.4

Berechnete Indizierung, θ -, d-Werte und rel. Intensitäten I/I_0 aus Einkristalldaten von $AlCl_3Py_3$.

h	k	l	θ (°)	d (Å)	I/I_0	h	k	l	θ (°)	d (Å)	I/I_0
0	4	0	5.91	7.48	63	2	5	0	14.48	3.08	1
0	2	1	5.96	7.41	100	1	8	1	14.75	3.03	1
1	0	0	6.15	7.19	55	1	9	0	14.80	3.02	5
1	1	0	6.33	6.99	5	2	3	1	14.83	3.01	1
0	3	1	6.82	6.48	2	2	0	-2	15.07	2.96	0
1	2	0	6.83	6.48	0	2	1	-2	15.14	2.95	1
1	3	0	7.59	5.83	7	2	6	0	15.32	2.92	1
1	2	-1	8.04	5.51	36	2	2	-2	15.37	2.91	1
1	4	0	8.55	5.18	9	1	9	-1	15.41	2.90	1
1	3	-1	8.70	5.09	13	2	6	-1	15.62	2.86	2
1	2	1	9.10	4.87	7	1	6	2	15.72	2.84	0
1	5	0	9.64	4.60	14	2	3	-2	15.73	2.84	3
1	3	1	9.69	4.58	13	0	10	1	15.84	2.82	4
0	6	1	10.31	4.30	7	0	2	3	15.99	2.80	0
0	0	2	10.39	4.27	6	1	9	1	16.01	2.79	0
1	4	1	10.46	4.24	1	2	5	1	16.02	2.79	1
0	1	2	10.50	4.23	2	1	1	-3	16.13	2.77	1
0	2	2	10.80	4.10	1	2	4	-2	16.24	2.75	1
0	3	2	11.32	3.92	3	2	7	0	16.26	2.75	3
1	0	-2	11.33	3.92	17	1	7	2	16.64	2.69	1
1	5	1	11.38	3.90	12	1	10	-1	16.77	2.67	13
0	7	1	11.63	3.82	2	2	5	-2	16.86	2.66	2
1	6	-1	11.65	3.81	19	0	11	1	17.30	2.59	0
1	2	-2	11.72	3.79	3	1	10	1	17.33	2.59	5
0	8	0	11.89	3.74	14	2	0	2	17.40	2.58	1
0	4	2	12.00	3.71	1	2	8	-1	17.56	2.55	0
1	7	0	12.11	3.67	9	1	5	-3	17.77	2.52	0
1	3	-2	12.18	3.65	2	1	2	3	18.01	2.49	12
2	0	0	12.38	3.59	14	0	10	2	18.33	2.45	0
1	6	1	12.42	3.58	7	1	3	3	18.33	2.45	2
0	5	2	12.81	3.47	14	2	9	0	18.40	2.44	0
1	0	2	12.86	3.46	19	1	6	-3	18.48	2.43	0
1	1	2	12.94	3.44	0	3	1	-1	18.81	2.39	1
0	8	1	13.00	3.42	1	3	1	0	18.82	2.39	0
1	2	2	13.20	3.37	0	2	2	-3	18.95	2.37	0
1	8	0	13.43	3.32	1	0	7	3	18.98	2.37	1
1	7	1	13.55	3.29	3	3	2	-1	19.00	2.37	0
1	5	-2	13.58	3.28	3	2	5	2	19.00	2.37	0
2	4	-1	14.09	3.17	0	3	2	0	19.00	2.37	0
1	8	-1	14.10	3.16	0	1	6	3	19.98	2.25	3
2	1	1	14.20	3.14	6	2	7	2	20.44	2.21	1
2	2	1	14.44	3.09	1	3	2	-2	20.46	2.20	0
1	6	-2	14.47	3.08	1	3	2	1	20.47	2.20	0

Tabelle 4.5

Berechnete Indizierung, θ-, d-Werte und rel. Intensitäten I/I_0 aus Einkristalldaten von $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$.

h	k	l	θ (°)	d (Å)	I/I_0	h	k	l	θ (°)	d (Å)	I/I_0
2	1	0	5.59	7.90	0	4	3	1	13.86	3.21	4
0	2	0	5.84	7.57	2	0	1	3	14.25	3.13	10
1	1	1	5.96	7.42	100	6	0	0	14.45	3.09	0
1	2	0	6.31	7.01	11	1	1	3	14.46	3.09	0
2	0	1	6.64	6.66	36	3	4	1	14.59	3.06	0
2	1	1	7.26	6.10	62	4	2	2	14.63	3.05	26
2	2	0	7.55	5.86	11	3	3	2	14.73	3.03	1
1	2	1	7.82	5.66	18	2	0	3	14.76	3.02	0
2	2	1	8.86	5.00	10	6	1	0	14.75	3.02	4
3	1	1	9.02	4.91	6	5	3	0	14.95	2.99	1
1	3	0	9.10	4.87	17	0	4	2	15.02	2.97	2
0	0	2	9.24	4.80	33	2	1	3	15.06	2.96	1
3	2	0	9.26	4.78	2	6	0	1	15.20	2.94	1
4	0	0	9.58	4.63	9	1	4	2	15.22	2.94	3
0	3	1	9.93	4.47	42	1	2	3	15.35	2.91	3
1	1	2	9.99	4.44	0	6	1	1	15.49	2.88	8
2	3	0	10.01	4.43	1	5	1	2	15.52	2.88	4
4	1	0	10.02	4.43	11	2	5	0	15.52	2.88	1
1	3	1	10.22	4.34	3	6	2	0	15.63	2.86	0
3	2	1	10.36	4.28	24	1	5	1	15.66	2.85	2
4	0	1	10.64	4.17	11	5	3	1	15.67	2.85	2
2	1	2	10.83	4.10	3	2	4	2	15.80	2.83	1
0	2	2	10.96	4.05	1	4	4	1	15.95	2.80	1
2	3	1	11.04	4.02	11	3	1	3	16.02	2.79	5
4	1	1	11.05	4.02	7	4	3	2	16.08	2.78	3
1	2	2	11.22	3.96	5	2	5	1	16.22	2.76	1
4	2	0	11.24	3.95	3	3	5	0	16.46	2.72	0
3	3	0	11.37	3.91	2	3	4	2	16.72	2.68	0
0	4	0	11.74	3.79	1	1	3	3	16.75	2.67	1
2	2	2	11.98	3.71	7	5	4	0	16.91	2.65	0
1	4	0	11.99	3.71	29	3	5	1	17.13	2.62	0
3	1	2	12.10	3.67	14	6	0	2	17.26	2.60	1
4	2	1	12.17	3.65	6	2	3	3	17.28	2.59	1
5	1	0	12.36	3.60	23	4	1	3	17.29	2.59	2
2	4	0	12.70	3.50	0	5	4	1	17.57	2.55	2
1	4	1	12.87	3.46	0	0	6	0	17.77	2.52	6
1	3	2	13.03	3.42	37	6	2	2	18.28	2.46	2
4	3	0	13.05	3.41	3	4	5	1	18.32	2.45	3
3	2	2	13.14	3.39	32	0	0	4	18.73	2.40	2
5	1	1	13.22	3.37	7	5	1	3	18.80	2.39	0
4	0	2	13.37	3.33	9	3	5	2	19.01	2.37	3
2	4	1	13.53	3.29	16	2	4	3	19.03	2.36	1
2	3	2	13.69	3.25	20	4	3	3	19.28	2.33	2
4	1	2	13.69	3.25	10	5	2	3	19.52	2.31	2
						8	0	1	20.01	2.25	3

Tabelle 4.6

Berechnete Indizierung, θ-, d-Werte und rel. Intensitäten I/I_0 aus Einkristalldaten von $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$.

h	k	l	θ (°)	d (Å)	I/I_0	h	k	l	θ (°)	d (Å)	I/I_0
2	0	0	5.56	7.95	0	2	1	8	15.12	2.95	0
0	2	1	5.80	7.63	3	4	2	2	15.14	2.95	16
0	2	2	6.45	6.85	83	4	0	4	15.18	2.94	3
0	0	4	6.53	6.77	34	1	5	3	15.28	2.92	1
1	2	2	7.29	6.07	1	3	4	1	15.31	2.92	0
1	0	4	7.36	6.01	5	3	2	6	15.32	2.92	3
0	2	3	7.42	5.97	1	1	4	6	15.36	2.91	0
2	1	1	7.51	5.90	37	2	4	5	15.53	2.88	1
2	0	2	7.52	5.88	6	2	5	0	15.63	2.86	2
1	1	4	7.87	5.62	7	3	3	5	15.64	2.86	2
1	2	3	8.16	5.43	0	3	1	7	15.70	2.85	4
0	2	4	8.59	5.15	7	2	5	1	15.72	2.84	0
2	1	3	8.82	5.02	32	2	3	7	15.86	2.82	0
1	2	4	9.94	4.79	1	2	5	2	15.99	2.80	3
2	2	2	9.38	4.73	77	3	4	3	16.02	2.79	2
2	0	4	9.43	4.70	29	1	3	8	16.04	2.79	7
1	3	2	9.61	4.62	10	4	3	0	16.08	2.78	1
0	0	6	9.82	4.51	0	0	4	7	16.13	2.77	4
2	1	4	9.84	4.51	4	4	1	5	16.24	2.75	2
0	2	5	9.91	4.48	0	2	5	3	16.42	2.73	0
1	3	3	10.29	4.31	1	4	3	2	16.43	2.72	1
1	0	6	10.40	4.27	0	3	2	7	16.46	2.72	0
2	3	0	10.79	4.11	4	2	4	6	16.49	2.71	1
2	3	1	10.91	4.07	0	1	4	7	16.50	2.71	1
2	2	4	10.97	4.05	2	2	1	9	16.61	2.69	2
2	1	5	11.01	4.03	7	3	4	4	16.62	2.69	11
1	3	4	11.17	3.97	0	3	0	8	16.75	2.67	2
0	4	0	11.18	3.97	37	4	3	3	16.85	2.66	0
2	3	2	11.28	3.94	8	1	0	10	16.88	2.65	1
0	4	1	11.30	3.93	4	0	6	0	16.90	2.65	2
0	2	6	11.32	3.93	67	1	1	10	17.12	2.62	0
0	4	2	11.65	3.81	3	2	3	8	17.13	2.61	0
3	2	1	11.75	3.78	1	4	1	6	17.16	2.61	3
1	2	6	11.82	3.76	1	0	6	2	17.23	2.56	1
2	3	3	11.87	3.74	1	2	2	9	17.34	2.58	0
2	0	6	11.97	3.71	7	1	6	1	17.34	2.58	1
3	2	2	12.10	3.68	31	3	4	5	17.37	2.58	2
3	0	4	12.14	3.66	15	0	4	8	17.39	2.58	2
1	4	2	12.15	3.66	1	4	3	4	17.43	2.57	0

Fortsetzung Tabelle 4.6

h	k	l	θ (°)	d (Å)	I/I_0	h	k	l	θ (°)	d (Å)	I/I_0
1	3	5	12.22	3.64	0	2	4	7	17.57	2.55	0
0	4	3	12.23	3.64	1	1	6	2	17.58	2.55	3
3	1	4	12.46	3.57	0	1	5	6	17.59	2.55	0
3	2	3	12.65	3.52	2	1	4	8	17.74	2.53	2
2	3	4	12.65	3.52	0	2	5	5	17.74	2.53	0
0	4	4	12.99	3.43	3	4	4	0	17.78	2.52	0
2	4	0	13.11	3.39	19	3	5	2	17.78	2.52	0
2	4	1	13.22	3.37	8	4	4	2	18.09	2.48	0
2	2	6	13.23	3.36	56	5	1	3	18.10	2.48	0
1	2	7	13.25	3.36	0	2	6	0	18.29	2.45	1
3	1	5	13.42	3.32	18	3	1	9	18.35	2.45	0
1	4	4	13.44	3.31	100	2	6	1	18.36	2.44	0
1	0	8	13.59	3.28	37	5	2	2	18.39	2.44	2
2	3	5	13.60	3.28	6	5	0	4	18.42	2.44	0
4	0	0	13.64	3.27	30	2	3	9	18.49	2.43	1
3	3	2	13.65	3.26	0	1	6	4	18.53	2.42	1
2	1	7	13.67	3.25	0	3	5	4	18.71	2.40	0
1	1	8	13.88	3.21	3	0	4	9	18.73	2.40	0
0	4	5	13.91	3.20	1	2	2	10	18.83	2.39	2
2	4	3	14.03	3.18	0	3	3	8	18.83	2.39	1
4	1	1	14.03	3.18	15	1	3	10	18.95	2.37	2
4	0	2	14.04	3.17	4	2	6	3	18.98	2.37	0
3	0	6	14.23	3.13	4	4	3	6	18.99	2.37	2
3	2	5	14.29	3.12	0	4	4	4	19.01	2.36	2
0	2	8	14.32	3.11	0	3	2	9	19.02	2.36	0
4	1	2	14.32	3.11	0	1	4	9	19.05	2.36	0
1	4	5	14.33	3.11	1	5	3	1	19.27	2.33	2
3	1	6	14.51	3.07	0	5	2	4	19.30	2.33	0
2	3	6	14.67	3.04	6	5	1	5	19.32	2.33	0
1	3	7	14.68	3.04	5	3	0	10	19.57	2.30	1
2	4	4	14.70	3.03	19	3	6	1	19.97	2.26	0
1	2	8	14.73	3.03	2	4	2	8	19.98	2.25	0
4	1	3	14.80	3.02	19	2	4	9	20.00	2.25	0
3	3	4	14.81	3.01	0	1	6	6	20.01	2.25	3
1	5	2	14.82	3.01	2	1	7	2	20.42	2.21	2
2	0	8	14.85	3.00	25	1	4	10	20.44	2.21	0
4	2	1	14.87	3.00	0	1	1	12	20.47	2.20	1
0	4	6	14.97	2.98	0	4	4	6	20.47	2.20	0
						1	3	11	20.48	2.20	0

Tabelle 4.7

Berechnete Indizierung, θ -, d-Werte und rel. Intensitäten I/I_0 aus Einkristalldaten von PyHCl ($P2_1/c$).

h	k	l	θ (°)	d (Å)	I/I_0	h	k	l	θ (°)	d (Å)	I/I_0
1	1	0	5.80	7.62	9	3	0	0	15.88	2.81	2
1	2	0	7.24	6.11	30	2	4	1	16.01	2.79	1
0	2	1	7.46	5.93	12	1	6	0	16.05	2.79	0
1	1	1	8.36	5.30	16	3	1	0	16.09	2.78	2
1	2	-1	8.84	5.01	0	2	0	2	16.10	2.78	0
1	3	0	9.16	4.84	19	2	1	2	16.31	2.74	8
1	2	1	9.42	4.70	0	1	4	2	16.33	2.74	6
0	4	0	10.02	4.43	17	2	5	0	16.50	2.71	16
2	0	0	10.51	4.22	8	2	3	-2	16.55	2.70	10
2	1	0	10.81	4.11	0	1	6	-1	16.87	2.65	10
1	3	1	10.98	4.04	21	2	2	2	16.90	2.65	6
0	0	2	11.12	3.99	25	2	5	-1	17.13	2.62	6
1	4	0	11.33	3.92	47	3	2	-1	17.15	2.61	0
0	1	2	11.41	3.89	14	1	6	1	17.19	2.61	10
0	4	1	11.48	3.87	100	1	1	-3	17.37	2.58	5
2	2	0	11.66	3.81	56	1	5	-2	17.42	2.57	1
2	1	-1	11.72	3.79	98	3	1	1	17.55	2.55	0
1	0	-2	11.87	3.74	22	0	2	3	17.59	2.55	3
1	1	-2	12.14	3.66	27	2	5	1	17.77	2.52	8
0	2	2	12.22	3.64	13	1	2	-3	17.93	2.50	10
1	4	-1	12.43	3.58	17	1	5	2	18.06	2.48	0
2	2	-1	12.51	3.55	1	3	3	-1	18.09	2.48	10
2	1	1	12.61	3.53	55	3	2	1	18.11	2.48	1
1	2	-2	12.91	3.45	44	1	1	3	18.32	2.45	4
2	3	0	12.96	3.43	31	0	3	3	18.51	2.43	1
1	1	2	13.01	3.42	13	1	7	0	18.54	2.42	1
0	3	2	13.47	3.31	1	3	0	-2	18.67	2.41	5
1	5	0	13.65	3.27	1	1	3	-3	18.84	2.39	3
1	2	2	13.73	3.25	19	3	1	-2	18.85	2.38	0
1	3	-2	14.10	3.16	18	1	2	3	18.86	2.38	2
2	3	1	14.52	3.07	0	0	6	2	18.94	2.37	9
1	5	-1	14.58	3.06	0	3	3	1	19.01	2.37	8
2	4	0	14.61	3.05	25	1	7	-1	19.26	2.34	1
2	0	-2	14.66	3.04	0	2	1	-3	19.30	2.33	1
1	3	2	14.86	3.00	2	3	4	-1	19.34	2.33	1
2	1	-2	14.88	3.00	31	2	5	-2	19.50	2.31	2
1	5	1	14.95	2.99	0	1	7	1	19.55	2.30	0
0	4	2	15.06	2.96	2	1	3	3	19.73	2.28	7
0	6	0	15.13	2.95	9	1	6	2	19.99	2.25	1
2	4	-1	15.31	2.92	1	1	4	-3	20.05	2.25	0
2	2	-2	15.53	2.88	2	3	0	2	20.42	2.21	1
1	4	2	15.63	2.86	2	3	5	0	20.46	2.20	0

Zur Klärung der Frage, ob sich bei der Darstellung des Addukts $AlCl_3Py_3$ in pyridinischer Lösung neben der Modifikation in $P2_1/c$ des Hydrolyseprodukts PyHCl auch die zweite Modifikation gebildet hat, wurde mit dem bereits erwähnten Rechenprogramm [262] und den von RÉRAT [211] ermittelten Einkristallstrukturdaten das Pulverdiagramm von PyHCl in $P2_1/m$ berechnet (siehe Tab. 4.8).

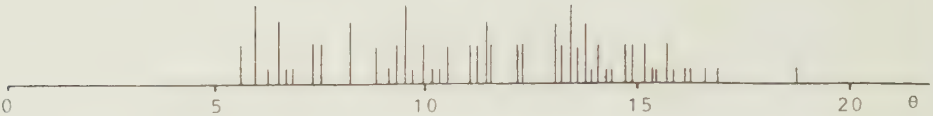
Auf der folgenden Seite sind die Pulverdiagramme A bis C und, zu ihrem Vergleich, die berechneten Pulverlinien der Verbindungen $AlCl_3Py_3$, $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$, $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$, PyHCl in $P2_1/c$ und PyHCl in $P2_1/m$ schematisiert dargestellt.

Tabelle 4.8

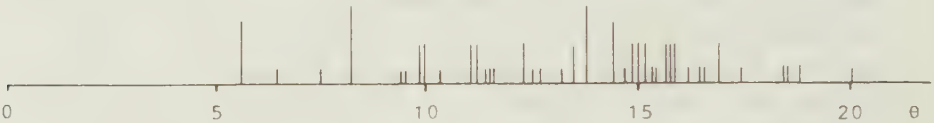
Berechnete Indizierung, θ -, d-Werte und rel. Intensitäten I/I_0 aus Einkristalldaten von PyHCl ($P2_1/m$) [211].

h	k	l	θ (°)	d (Å)	I/I_0	h	k	l	θ (°)	d (Å)	I/I_0
1	0	0	5.79	7.63	15	2	1	-1	15.95	2.80	8
1	1	0	7.96	5.56	10	2	1	1	15.95	2.80	14
0	0	1	9.23	4.80	3	2	2	0	16.08	2.78	1
0	1	1	10.74	4.13	4	1	3	0	17.57	2.55	16
1	0	-1	10.93	4.06	1	3	1	0	18.50	2.43	1
1	0	1	10.93	4.06	4	2	2	-1	18.67	2.41	13
0	2	0	10.94	4.06	28	2	2	1	18.67	2.41	0
2	0	0	11.65	3.82	27	0	0	2	18.72	2.40	2
1	1	-1	12.24	3.63	27	0	3	1	19.07	2.36	0
1	1	1	12.24	3.63	100	0	1	2	19.55	2.30	3
1	2	0	12.41	3.58	7	1	0	-2	19.66	2.29	0
2	1	0	12.89	3.45	12	1	0	2	19.66	2.29	3
0	2	1	14.39	3.10	15	1	3	-1	20.00	2.25	0
2	0	-1	14.95	2.99	11	1	3	1	20.00	2.25	0
2	0	1	14.95	2.99	17	2	3	0	20.42	2.21	3
1	2	-1	15.56	2.87	0	1	1	-2	20.46	2.20	14
1	2	1	15.56	2.87	6	1	1	2	20.46	2.20	0

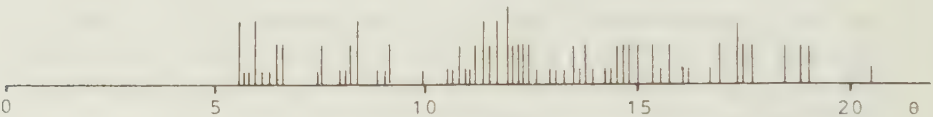
Pulverdiagramm A: Adduktdarstellung $AlCl_3$-Pyridin (1:2) in Benzol



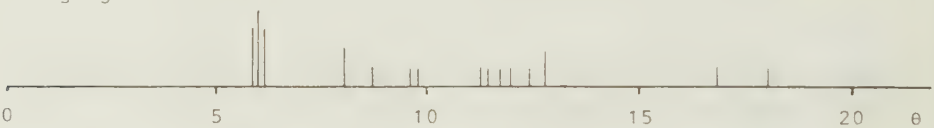
Pulverdiagramm B: Adduktdarstellung $AlCl_3$-Pyridin (1:1) in Benzol



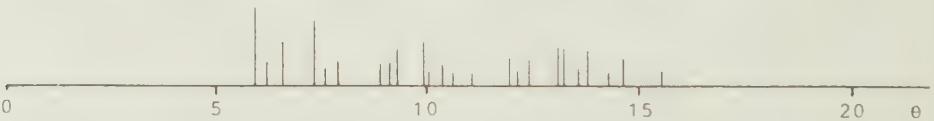
Pulverdiagramm C: Adduktdarstellung $AlCl_3$-Pyridin (1:3) in Pyridin



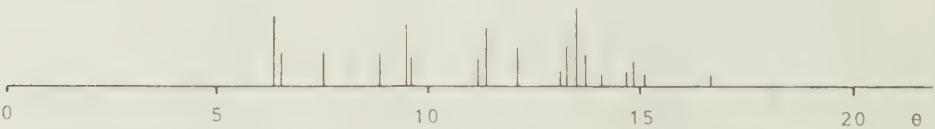
$AlCl_3Py_3$: berechnete θ-Werte aus Einkristallstrukturdaten



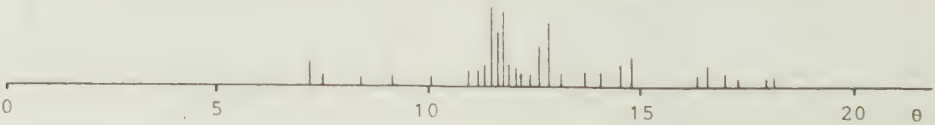
$(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$: berechnete θ-Werte aus Einkristallstrukturdaten



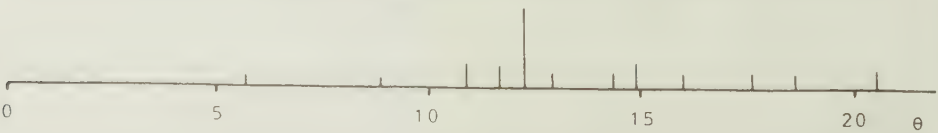
$((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$: berechnete θ-Werte aus Einkristallstrukturdaten



PyHCl ($P2_1/c$): berechnete θ-Werte aus Einkristallstrukturdaten



PyHCl ($P2_1/m$): berechnete θ-Werte aus Einkristallstrukturdaten [211]



4.2.2. Diskussion des Pulverdiagramms A (Produkt der $AlCl_3$-Pyridin Adduktdarstellung im Molverhältnis 1:2)

Ein Vergleich der berechneten θ- und d-Werte der Verbindungen $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$ und $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$ mit den experimentell bestimmten Größen des Pulverdiagramms A zeigt, daß beide Verbindungen sowohl in der Pulverprobe A als auch im Einkristall in gleicher Modifikation und damit auch in identischer chemischer Zusammensetzung vorliegen. Unter dem Vorbehalt einer Verfälschung der experimentellen Linienintensitäten durch Textureffekte läßt sich anhand eines Vergleichs der entsprechenden berechneten mit den gemessenen Intensitätswerten abschätzen, daß diese beiden Substanzen den größten Teil der in der Pulverprobe A enthaltenen Verbindungen darstellen. Ein Rückschluß auf die relativen Mengenverhältnisse der genannten Substanzen in dem zur Sublimation eingesetzten Rohprodukt ist nur bedingt möglich, da während der Präparation der Pulverprobe in Markröhrchen zusätzlich Restfeuchtigkeit in der verwendeten Handschuhbox auf das Pulver einwirken und damit die Menge der Hydrolyseprodukte vermehren konnte (siehe Kap. 6).

Aufgrund der Existenz der Substanz $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$ im System $PyHCl/AlCl_3$ (siehe Kap. 3.4.3) besteht die Möglichkeit, daß auch die Verbindungen $(PyH)(AlCl_4)$, $((PyH)_2Cl)(AlCl_4)$ [226] und $AlCl_3$, sowie PyHCl in den beiden oben genannten Modifikationen noch als Bestandteile in der Pulverprobe A vorliegen können. Darüber hinaus kann als weiteres Hydrolyseprodukt die Bildung eines Aluminiumhydroxids angenommen werden.

Die Anwesenheit von mindestens einer weiteren Komponente neben den bereits genannten Hauptbestandteilen des Pulvergemischs A wird durch die θ-Werte folgender Pulverlinien angezeigt, die keiner der Verbindungen $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$ und $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$ zugeordnet werden können (in Grad): 5.58, 7.43, 8.20, 10.15, 10.25, 10.80, 11.48, 12.20, 13.88, 14.30, 15.03, 15.83 und 16.88.

Nun wird der Nachweis von mehreren, nebeneinander vorliegenden Substanzen in einer Röntgenpulveraufnahme durch die mangelnde Auflösung von Linien zu verschiedenen Verbindungen bei nahezu gleichen Beugungswinkeln sehr erschwert. Zum Beispiel können zwar die θ-Werte 7.43, 11.48, 12.20 und 16.88 (Grad) PyHCl in $P2_1/c$ zugeordnet werden, wobei die an zweiter Stelle genannte Größe dem intensivsten Pulverreflex dieser Verbindungsmodifikation zuzuweisen ist. Ein vollständiger Nachweis dieser Substanz ist aber nicht möglich, da zum einen einige ihrer Beugungslinien mit denen zu den oben genannten Hauptkomponenten des Pulvers A überlagert sind. Zum anderen fehlen, wahrscheinlich aufgrund von Textureffekten, die durch partielle Orientierung der Kristallite im Markröhrchen entstehen, mit den θ-Werten 7.24, 11.66, 11.72, 12.61 und 12.91 (Grad) teilweise intensive Pulverreflexe.

Ein Vergleich der Pulverdaten A mit den berechneten Beugungswinkeln von PyHCl in $P2_1/m$ (siehe Tabelle 4.8) zeigt keinerlei Hinweis auf die Anwesenheit dieser Modifikation in diesem Reaktionsprodukt.

Mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit läßt sich die Existenz der Verbindung $AlCl_3$ [265] in der Pulverprobe A ausschließen. Keine Aussage kann diesbezüglich über die Spezies $(PyH)(AlCl_4)$ und $((PyH)_2Cl)(AlCl_4)$ gemacht werden, da vergleichende Pulverdaten nicht verfügbar sind.

Durch das Auftreten der oben genannten Hydrolyseprodukte muß auch die Wirkung von Feuchtigkeit auf die unter diesen Bedingungen leicht zu öffnende Al-Cl-Bindung berücksichtigt werden. Als Folgeprodukt könnte $Al(OH)_3$, eventuell in der Modifikation des Bayerit [267], auftreten, wobei auch andere, wasserhaltige Derivate von Aluminiumhydroxid nicht ausgeschlossen sind [266]. Die Bildung der zuletzt genannten Spezies dürfte aber durch den überwiegenden Anteil von Verbindungen mit z.B. $AlCl_4^-$-Ionen in der Pulverprobe A äußerst gering sein. Für den Nachweis von $Al(OH)_3$ in der

Modifikation des Bayerit [267] reicht zu einem Vergleich der auswertbare Winkelbereich der Pulveraufnahme A nicht aus.

Die Beobachtung von SCHULZ [37], ein $AlCl_3$-Pyridin-Addukt im Verhältnis 1:3 aus benzolischer Lösung nicht darstellen zu können, wird durch die Abwesenheit charakteristischer Beugungslinien der Verbindung $AlCl_3Py_3$ in der Pulverprobe A bestätigt.

Zur Diskussion einer weiteren Interpretationsmöglichkeit der an dieser Stelle nicht zu identifizierenden Linien im Pulverdiagramm A sei auf das folgende Kapitel verwiesen.

Unter Berücksichtigung aller oben genannten Vergleichsmöglichkeiten sind in Tabelle 4.9 diejenigen Pulverlinien des Pulverexperiments A zusammengefaßt, die eindeutig den Verbindungen $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$ oder $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)$ zugeordnet werden können.

Vergleicht man die d-Werte des durch die Röntgenstrukturanalyse eindeutig identifizierten Addukts $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$ mit den von WILSON und WORRALL [268] publizierten Pulverdaten für eine Verbindung $AlCl_3$.2 Py, so läßt sich absolut keine Übereinstimmung feststellen. Nicht nur die Lage des intensivsten Pulverreflexes unterscheidet sich im Beugungswinkel um sechs Grad, sondern auch die überwiegende Zahl der von den Autoren angegebenen d-Werte stimmen weder in Betrag noch zugeordneter relativer Intensität mit den Ergebnissen dieser Arbeit überein. DALIBART et al. [42] erwähnen in ihrer Publikation die Anfertigung von Debye-Scherrer-Diagrammen des von ihnen dargestellten und spektroskopisch identifizierten Addukts $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$. Die Autoren stellen ebenfalls keinerlei Übereinstimmung "ihrer" Pulverdaten mit den entsprechenden Werten von WILSON et al. [268] fest. Leider geben DALIBART et al. [42] keine Röntgenbeugungswinkel zu dem Addukt an, so daß ein direkter Vergleich mit den Ergebnissen dieser Arbeit nicht möglich ist.

Tabelle 4.9
Indizierung, θ-, d-Werte eindeutig zu $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$ (I) oder $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$ (II) gehörende Reflexe (Pulverprobe A).

Verbindung	h	k	l	θ (°) exp.	θ (°) ber.	$d_{exp.}$ (Å)
I	1	1	1	5.98	5.96	7.39
I	1	2	0	6.33	6.31	6.99
II	0	2	2	6.45	6.45	6.86
II	0	4	4	6.53	6.53	6.77
I	2	0	1	6.65	6.64	6.65
I	1	3	0	9.10	9.10	4.87
II	2	2	2	9.40	9.38	4.72
	2	0	4		9.43	
I	0	3	1	9.90	9.93	4.48
I	3	2	1	10.38	10.36	4.28
I	4	0	1	10.65	10.64	4.17
I	2	2	2	12.00	11.98	3.71
	1	4	0		11.99	
II	2	4	1	13.23	13.22	3.67
	2	2	6		13.23	
II	1	0	8	13.58	13.59	3.28
	2	3	5		13.60	
II	2	3	6	14.68	14.67	3.04
	1	3	7		14.68	
	2	4	4		14.70	

4.2.3. Diskussion des Pulverdiagramms B

(Produkt der $AlCl_3$-Pyridin Adduktdarstellung im Molverhältnis 1:1)

Durch die Ähnlichkeit der Reaktionsbedingungen im Vergleich zur Darstellung des Pulvers A ist die Bildung des Hydrolyseprodukts $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$ auch bei dem Versuch, ein $AlCl_3$-Pyridin-Addukt im Verhältnis 1:1 aus benzolischer Lösung darzustellen, zu erwarten. Die Gegenüberstellung der Pulverlinien bestätigt diese Vermutung und läßt aus den Intensitäten der stärksten Beugungslinien erkennen, daß diese Verbindung in der Pulverprobe B, bei vergleichbarer Belichtungszeit der Röntgenfilme, in geringerem Maß als in der Pulverprobe A enthalten ist.

Der Nachweis der Beugungslinien von $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$ ist schwer zu erbringen, da die intensivsten Reflexe teilweise nur als sehr schwache Linien aufgezeichnet worden sind. Die aus dieser Beobachtung abzuleitenden geringen Mengen dieser Verbindung in der Probe B, deren Existenz im Pulver B aber durch die erfolgreiche Züchtung und röntgenographische Untersuchung eines Einkristalls gesichert ist, können, unter Vorbehalt des Hydrolyseeinflusses während der Probenpräparation, nur als Bildung eines Nebenprodukts im gesamten Reaktionsverlauf angesehen werden.

Das Hydrolyseprodukt PyHCl in $P2_1/c$ läßt sich auch in der Pulverprobe B nicht mit absoluter Sicherheit nachweisen. Dennoch lassen die eindeutig zuzuweisenden θ-Werte 7.43, 11.38, 11.48, 12.45, 12.63, 12.93, 16.48, 16.88 und 18.10 (Grad) mit großer Wahrscheinlichkeit auf seine Anwesenheit im untersuchten Reaktionsprodukt schließen.

Im Gegensatz zum Ergebnis der Pulveranalyse A läßt sich die Existenz von PyHCl in $P2_1/m$ [211] in der Pulverprobe B nicht grundsätzlich ausschließen. Die Beugungslinie mit dem θ-Wert 12.25 (°) kann zwar, unter Berücksichtigung der zur Verfügung stehenden Vergleichsdaten, eindeutig der oben genannten Modifi-

kation zugeordnet werden, jedoch fehlen im übrigen alle anderen, diese Substanz charakterisierenden, Beugungslinien.

In Anlehnung an die Diskussion des Pulverdiagramms A gelten die im letzten Kapitel bezüglich den Verbindungen $(PyH)(AlCl_4)$ und $((PyH)_2Cl)(AlCl_4)$, $Al(OH)_3$ in der Modifikation des Bayerit [267], sowie $AlCl_3$ [265] und $AlCl_3Py_3$ gemachten Aussagen auch für die Interpretation der Pulveraufnahme B. In Tabelle 4.10 sind diejenigen Pulverlinien des Beugungsdiagramms B zusammengefaßt, die eindeutig den Verbindungen $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$ oder $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$ zugeordnet werden können. Über die verbleibenden, teilweise sehr intensiven Pulverlinien, von denen einige auch in der Pulverprobe A nachgewiesen werden können, ist keine eindeutige Zuordnung zu treffen.

Die von WILSON et al. [268] publizierten Ergebnisse von Röntgenpulveraufnahmen eines (1:1)-Addukts zwischen $AlCl_3$ und Pyridin sind zum überwiegenden Teil nicht in der Pulveraufnahme B nachzuweisen.

Tabelle 4.10
Indizierung, θ-, d-Werte eindeutig zu $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$ (I) oder $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$ (II) gehörende Reflexe (Pulverprobe B).

Verbindung	h	k	l	θ (°) exp.	θ (°) ber.	$d_{exp.}$ (Å)
I	1	1	1	5.98	5.96	7.39
II	0	2	2	6.45	6.45	6.86
II	0	4	4	6.53	6.53	6.77
II	2	2	2	9.40	9.38	4.72
	2	0	4		9.43	
I	0	3	1	9.90	9.93	4.48
II	0	4	0	11.15	11.18	3.98
I	2	2	2	12.00	11.98	3.71
	1	4	0		11.99	
II	2	4	1	13.23	13.22	3.67
	2	2	6		13.23	

Fortsetzung Tabelle 4.10

Verbindung	h	k	l	θ (°) exp.	θ (°) ber.	$d_{exp.}$ (Å)
II	3	1	5	13.43	13.42	3.32
	1	4	4		13.44	
II	1	0	8	13.58	13.59	3.28
	2	3	5		13.60	
II	2	3	6	14.68	14.67	3.04
	1	3	7		14.68	
	2	4	4		14.70	

4.2.4. Diskussion des Pulverdiagramms C

(Produkt der $AlCl_3$-Pyridin Adduktdarstellung im Molverhältnis 1: ∞)

Die Pulveraufnahme C von einer Probe des aus pyridinischer Lösung auskristallisierten Rohprodukts zeigt das linienreichste Beugungsbild aller im Rahmen dieser Arbeit von Pulvern angefertigten Röntgenfilmaufnahmen. Diese Beugungslinien sind charakteristisch für die, durch Röntgenstrukturanalyse identifizierten Pulverbestandteile $AlCl_3Py_3$ und PyHCl ($P2_1/c$), sowie für die Verbindungen $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$, $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$ und die zweite Modifikation von PyHCl in $P2_1/m$ [211].

In der Pulveraufnahme C können ebenfalls einige der Beugungslinien mit den θ-Werten 5.58, 8.20, 10.15, 13.88, 14.30, 15.03 und 18.38 (Grad) beobachtet werden, die auch in den Röntgenpulveruntersuchungen der Reaktionsprodukte A und B aus benzolischer Lösung nachgewiesen und mit keiner der in dieser Arbeit zum Vergleich aufgeführten Pulverdaten zu identifizieren sind. Es ist daher nicht auszuschließen, daß sich in pyridinischer Lösung das (1:1)-Addukt zwischen $AlCl_3$ und Pyridin, als auch die Hydrolyseprodukte $(PyH)(AlCl_4)$, $((PyH)_2Cl)(AlCl_4)$ und ein Aluminiumhydroxid gebildet haben.

Die von WILSON et al. [268] publizierten Röntgenpulverdaten für ein 1:3 Addukt zwischen $AlCl_3$ und Pyridin stimmen in der Lage der stärksten Reflexintensitäten annähernd mit den in Tabelle 4.4 angegeben, berechneten Pulverlinien für $AlCl_3Py_3$ überein. Dabei muß allerdings in oben zitierter Literaturstelle eine Genauigkeit von ±0.1 Grad in der experimentellen Bestimmung der Beugungswinkel angenommen werden. In den d-Werten für Reflexe mit geringeren Intensitäten besteht überwiegend keine Übereinstimmung. Es sind von den Autoren im Gegenteil Gitterebenabstände angegeben, die der Verbindung $AlCl_3Py_3$ nicht zugeordnet werden können. Dies läßt auf grobe Verunreinigungen der untersuchten Pulverprobe schließen.

In Tabelle 4.11 sind diejenigen Pulverlinien des Pulverdiagramms C zusammengefaßt, die eindeutig den Verbindungen $AlCl_3Py_3$, $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$, $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$ und PyHCl in den Modifikationen $P2_1/c$ und $P2_1/m$ [211] zugeordnet werden können.

Über den Aussagewert der in dieser Arbeit diskutierten Röntgenpulveraufnahmen A bis C ist an dieser Stelle zusammenfassend festzustellen, daß die Feuchtigkeitsempfindlichkeit aller Pulverkomponenten eine schnelle Präparation der Proben in Markröhrchen erforderte (siehe Kap. 6). Die Rohprodukte aus den Adduktdarstellungsversuchen erwiesen sich als nicht feinkristallin genug, um direkt in die Markröhrchen eingefüllt zu werden. Das dadurch erforderliche Verreiben der Pulverproben in einem Achatmörser erfolgte sehr schnell, um die Kontaktzeit der Restfeuchtigkeit in der verwendeten Handschuhbox mit der Substanz so gering wie möglich zu halten. Dies wiederum kann Textureffekte zur Folge gehabt haben, die die Ursache für die teilweise stark unterschiedlichen Intensitäten vergleichbarer Beugungslinien in allen drei Filmaufnahmen sein könnten. Die Ergebnisse zeigen, daß diese Effekte trotz der Bewegung des Präparats während der Röntgenaufnahme nicht vollständig zu vermeiden waren.

Tabelle 4.11

Indizierung, θ-, d-Werte eindeutig zu $AlCl_3Py_3$ (I), $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$ (II), $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$ (III), PyHCl in $P2_1/c$ (IV) oder PyHCl in $P2_1/m$ (V) gehörende Reflexe (Pulverprobe C).

Verbindung	h	k	l	θ (°) exp.	θ (°) ber.	$d_{exp.}$ (Å)
V	1	0	0	5.80	5.79	7.62
I	1	0	0	6.15	6.15	7.19
II	1	2	0	6.33	6.31	6.99
III	0	2	2	6.45	6.45	6.86
III	0	4	4	6.53	6.53	6.77
II	2	0	1	6.63	6.64	6.67
IV	0	2	1	7.43	7.64	5.96
V	1	1	0	7.95	7.96	5.57
IV	1	1	1	8.38	8.36	5.29
I	1	4	0	8.55	8.55	5.18
I	1	3	-1	8.70	8.70	5.09
II	2	2	2	9.40	9.38	4.72
	2	0	4		9.43	
I	1	5	0	9.66	9.64	4.59
	1	3	1		9.69	
II	0	3	1	9.90	9.93	4.48
II	3	2	1	10.38	10.36	4.28
IV	2	0	0	10.48	10.51	4.23
II	4	0	1	10.65	10.64	4.17
V	0	2	0	10.95	10.94	4.05
III	2	3	2	11.25	11.28	3.95
IV	0	4	1	11.48	11.48	3.87
IV	2	1	-1	11.73	11.72	3.79
IV	1	0	-2	11.85	11.87	3.75
I	2	2	2	12.00	11.98	3.71
	1	4	0		11.99	
IV	0	2	2	12.20	12.22	3.64
V	1	1	-1	12.25	12.24	3.63
	1	2	0		12.24	

Fortsetzung Tabelle 4.11

Verbindung	h	k	l	θ (°) exp.	θ (°) ber.	$d_{exp.}$ (Å)
IV	2	1	1	12.60	12.61	3.53
III	2	4	1	13.23	13.22	3.67
	2	2	6		13.23	
III	3	1	5	13.43	13.42	3.32
	1	4	4		13.44	
III	1	0	8	13.58	13.59	3.28
	2	3	5		13.60	
III	2	3	6	14.68	14.67	3.04
	1	3	7		14.68	
	2	4	4		14.70	
III	2	4	4	14.73	14.70	3.03
	1	2	8		14.73	
V	2	1	-1	15.98	15.95	2.80
	2	1	1		15.95	
I	1	10	-1	16.75	16.77	2.67
IV	1	6	-1	16.88	16.87	2.65
	2	2	2		16.90	
V	1	3	0	17.58	17.57	2.55
IV	3	3	-1	18.10	18.09	2.48
	3	2	1		18.11	
V	1	1	-2	20.45	20.46	2.20

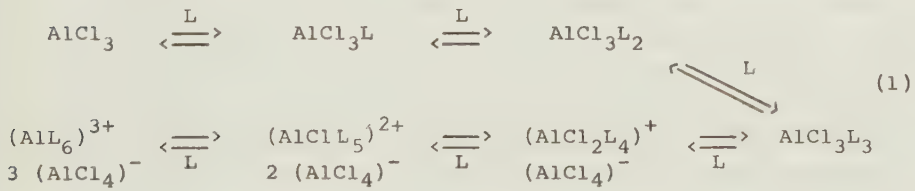
5. Die Koordinationsgeometrien der $AlCl_3$-Addukte mit Lewis-Basen im Festkörper und in Lösung

Die Strukturen solvatisierter Additionsverbindungen von Aluminiumhalogeniden in verschiedenen, polaren organischen Lösungsmitteln, außer Pyridin, sind Gegenstand zahlreicher spektroskopischer Untersuchungen gewesen [206,269-82]. Ein Beispiel für die Vielfalt koexistierender Komplexverbindungen in Lösung ist das bisher am intensivsten erforschte und den $AlCl_3$-Pyridin-Addukten nahe verwandte System $AlCl_3$/MeCN [283 - 294]. Die Analyse der ^{27}Al-NMR Spektren unterschiedlicher Konzentrationen von $AlCl_3$ in Acetonitril (MeCN) ergab als Anionen sowohl $AlCl_4^-$ - [290, 294], als auch trans-$(AlCl_4L_2)^-$-Ionen (L=Acetonitril) [290]. Als Kationen sollen, in Abhängigkeit von der $AlCl_3$-Konzentration $(AlL_6)^{3+}$, $(AlL_5)^{3+}$, $(AlClL_5)^{2+}$, cis- und trans-$(AlCl_2L_4)^+$, sowie die ungeladenen Verbindungen cis-/trans-$AlCl_3L_3$ und $AlCl_3L$ in in Lösung vorliegen. Obwohl die Diskussion um die richtige Spektreninterpretation bei einigen Spezies noch anhält, verdeutlichen die spektroskopischen Meßergebnisse einer Verdünnungsreihe [290], daß bei relativ hohen $AlCl_3$-Lösungskonzentrationen das jeweilige trans-Isomere der Komponenten $(AlCl_2L_4)^+$ und $AlCl_3L_3$ zuerst gebildet wird. Das trans- zu cis-Verhältnis dieser Spezies verkleinert sich allmählich bei fortschreitender Verdünnung und weist für die niedrigste, untersuchte $AlCl_3$-Konzentration das entsprechende cis-Isomere als die überwiegende Komponente nach. In hohen $AlCl_3$-Konzentrationsbereichen dominiert das Kation $(AlClL_5)^{2+}$, das auch im Festkörper zusammen mit $AlCl_4^-$-Anionen nachgewiesen werden konnte [25,26].

In den zitierten Publikationen zum System $AlCl_3$/MeCN in Lösung wird in keinem Fall auf die Möglichkeit der Bildung eines (1:2)-Komplexes in der Geometrie einer verzerrt trigonalen Bipyramide eingegangen. Im System $AlCl_3$/THF in Tetrahydrofuran aber sprechen ^{27}Al-NMR-spektroskopische Untersuchungsergebnisse [270] bei dem (1:2)-Addukt für ein temperatur- und konzentrationsabhängiges Gleichgewicht zwischen der molekularen Verbindungsform als einer

annähernd trigonalen Bipyramide ($AlCl_3(THF)_2$) und der ionischen Form als $(AlCl_2(THF)_4)(AlCl_4)$.

Versucht man die bisher bekannten Beobachtungen der Vorgänge bei einer Reaktion von solvatisiertem $AlCl_3$ mit einer Lewis-Base zusammenzufassen, so kann eine Reaktionsfolge entsprechend Schema (1) angenommen werden, das die Addition und anschließend die vermehrte Verdrängung von Cl-Atomen aus der ersten Koordinationssphäre am Aluminium durch die fortschreitende Komplexierung von Elektronendonatoren verdeutlicht (L=Lewis-Base). Obwohl die Bildung der ionischen Form eines (1:1)-Addukts in diesem Schema nicht berücksichtigt ist, wird die Existenz eines Gleichgewichts zwischen der Form einer molekularen- ($AlCl_3L$) und einer ionischen Verbindung ($(AlCl_2L_2)(AlCl_4)$) z.B. in einer Lösung von $AlCl_3$ in Diäthyläther durch die Beobachtung des für das $AlCl_4^-$-Anion charakteristischen ^{27}Al-NMR-Signals bestätigt [270]. Dabei ist in System $AlCl_3/OEt_2$ bis heute die Bildung von höheren Adduktverhältnissen als 1:1 sowohl in Lösung [277,295,296] als auch im Festkörper [297] nicht nachgewiesen worden.



Eine wichtige Erkenntnis dabei die Tatsache, daß auch bei stark unterschiedlichen (Lewis-)Säure-Base Verhältnissen annähernd alle der im Schema (1) aufgeführten Spezies in wechselnden Konzentrationen nebeneinander vorliegen können. Die Bildung des $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$ in dem relativ unpolaren Lösungsmittel Benzol zeigt, daß bei einem Molverhältnis von 1:2 ($AlCl_3$:C_5H_5N; C_5H_5N = Pyridin) ein Dissoziationsgleichgewicht der Art

$$2\ AlCl_3L_2 \rightleftharpoons AlCl_2L_4^+ + AlCl_4^- \qquad (2)$$

zu vermuten ist [20,298-303], wobei für das $AlCl_3$-Pyridin-Addukt (1:2) anscheinend die Bildung der ionischen Form dominiert. Ein mit dem Beispiel in Gleichung (2) vergleichbares Dissoziationsgleichgewicht könnte auch die Ursache für das Leitfähigkeitsmaximum in verschiedenen Lösungsmitteln bei einem Molverhältnis von 1:0.5 (Säure zu Base) sein, das in in den Systemen $AlCl_3/C_5H_5N$ [33,37,304], als auch $AlEt_3/C_5H_5N$, $AlEt_2Cl/C_5H_5N$ und $AlEtCl_2/C_5H_5N$ [300] nachgewiesen worden ist. Weitere Untersuchungen sind für den Konzentrationsbereich bis zu einem Molverhältnis von 1:1 notwendig, da HEUBLEIN et al. [272] im System $AlEt_2Cl/C_5H_5N$ in einer ersten ^{1}H-NMR-spektroskopischen Analyse keine Ionenbildung bei einem Molverhältnis von 1:0.5 (Säure zu Base) beobachten konnten.

Die bis heute gesammelten Erfahrungswerte verdeutlichen, daß bei einer Adduktdarstellung in einem konkreten Molverhältnis der zur Reaktion eingesetzten Ausgangsverbindungen immer mit der gleichzeitigen Bildung mehrerer, unterschiedlicher Produkte gerechnet werden muß. Unter diesem Aspekt relativiert sich die Aussagekraft von Leitfähigkeits- und kalorimetrischen Messungen in einem Lösungsmittel, deren Meßmethoden bestenfalls die bevorzugt gebildete Produktkomponente erfassen, oder, als ungünstigstes Moment, nur über die Meßgrößen einer Vielzahl von gleichwahrscheinlichen Reaktionen mitteln. Eine Charakterisierung der in Lösung vorliegenden Verbindungsspezies mit z.B. spektroskopischen Methoden erscheint daher als Ergänzung der oben genannten Meßverfahren unbedingt notwendig.

Eine mit der Analyse der solvatisierten $AlCl_3$-MeCN-Addukte vergleichbar intensive NMR-spektroskopische Untersuchung des Systems $AlCl_3/C_5H_5N$ ist bisher noch nicht durchgeführt worden. Die ^{1}H-NMR-spektroskopisch verfolgte Additionsreaktion von Pyridin an $AlBr_3$ in Äther [273] zeigt eine mit der Zugabe von Pyridin linear verlaufende Signal-Tieffeldverschiebung für das paraständige Ringproton. Die Tieffeldverschiebung dieses Protonensignals ist dabei als eine Entschirmung durch den Elektronenabzug aus dem π-Elektronensystem des Pyridinrings infolge der

Komplexbildung zu verstehen. Nach dem Erreichen des Punktes, an dem $AlBr_3$ und Pyridin im Verhältnis 1:1 vorliegen, erfolgt bei weiterer Zugabe der Lewis-Base keine Veränderung mehr in der Lage der Resonanzsignale. Im Bereich mit Pyridinüberschuß zeigen die Signale des Aromaten eine stetige Verschiebung in Richtung der Resonanzfrequenzlagen des freien Pyridins, was als schneller Austausch zwischen der Lewis-Säure und überschüssigen Pyridinmolekülen interpretiert worden ist. Die Möglichkeit der Bildung einer ionischen oder einer molekularen Geometrie des (1:1)-Addukts ($AlBr_3$:Py) wird allerdings von PERKAMPUS et al. [273] nicht diskutiert. Auch HUCKERBY et al. [322] machen in einer ^{1}H-NMR-spektroskopischen Untersuchung von geschmolzenen und solvatisierten (1:1)-Addukten der Aluminiumhalogenide AlX_3 (X=Cl, Br, J) mit verschiedenen Pyridinderivaten diesbezüglich keine Aussage.

Der Nachweis des Addukts $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$ neben $AlCl_3Py_3$ im Pulverprodukt C aus pyridinischer Lösung ist unter Berücksichtigung der gekoppelten Gleichgewichte entsprechend Schema (1) vergleichbar mit einer unscharfen Momentaufnahme des solvatisierten Systems $AlCl_3/C_5H_5N$ für hohe Addukt-Konzentrationen. Es ist nicht auszuschließen, daß sowohl in pyridinischer als auch in benzolischer Lösung noch andere, z.B. verzerrt oktaedrisch koordinierte $AlCl_3$-Pyridin-Komplexe existieren, in denen weitere Chloratome durch Pyridin aus der ersten Koordinationssphäre des Aluminiums verdrängt sind. Die Bildung eines $(AlPy_6)^{3+}$-Ions ist dabei aber hinsichtlich der sich sterisch behindernden α-Wasserstoffatome an den Pyridinringen fraglich. Die nähere Untersuchung dieses solvatisierten Systems, insbesondere mit NMR-spektroskopischen Methoden, erscheint somit, neben der Röntgenstrukturanalyse des kristallinen $AlCl_3$-Pyridin-Addukts (1:1),als eine notwendige und reizvolle Aufgabe.

6. Experimenteller Teil

6.1. Reinigung der Ausgangssubstanzen

Als Lösungsmittel kamen im Rahmen dieser Arbeit Benzol p.A., n-Hexan p.A. und Pyridin p.A. der Fa. Merck zur Anwendung. Das Trocknen dieser drei Flüssigkeiten erfolgte zuerst dynamisch über ein Molekularsieb von 4 Å [306]. Anschließend wurden sie in einer Umlaufapparatur jeweils ca. 8 Stunden über CaH_2 destilliert, in Ampullen gefüllt und diese im Vakuum abgeschmolzen.

Das zur Adduktdarstellung eingesetzte $AlCl_3$ besaß die Güte p.A. (eisenfrei, sublimiert und in Ampullen abgefüllt) der Fa. Fluka und wurde ohne weitere Vorbehandlung verwendet.

6.2. Darstellung der $AlCl_3$-Pyridin-Addukte

6.2.1. Adduktdarstellung in benzolischer Lösung

Die Darstellung der $AlCl_3$-Pyridin-Addukte in den Molverhältnissen 1:1 und 1:2 erfolgte in einer Glasapparatur nach HENSEN[307], die das Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluß ermöglicht.

In dem sorgfältig ausgeheizten Reaktionsgefäß wurde in einer Argon-Schutzgasatmosphäre eine Lösung von $AlCl_3$ in Benzol vorgelegt. Die Zuführung der für das angestrebte (Lewis-)Säure-Base Verhältnis notwendigen stöchiometrischen Menge Pyridin in die stark gerührte Lösung erfolgte mittels einer getrockneten Spritze. Bereits bei der Zugabe von Pyridin bildete sich ein weißer Niederschlag, der sich beim kurzzeitigen Erwärmen des Reaktionsgemisches auf ca. 65°C fast vollständig auflöste. Nach dem Abkühlen bzw. Unterkühlen der Lösung mittels einer Kältemischung wurde eine annähernd vollständige Fällung des Reaktionsprodukts durch den Zusatz von n-Hexan erreicht. Die kristalline Substanz wurde nach dem Absaugen des Lösungsmittels zweimal mit

n-Hexan gewaschen, 24 Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet und anschließend unter Vakuum in Ampullen abgeschmolzen.

6.2.2. Adduktdarstellung in pyridinischer Lösung

Da die Darstellung des Addukts $AlCl_3Py_3$ in kristalliner Form aus benzolischer Lösung nicht möglich ist (siehe Kap. 4.; [37]), mußte nach einer anderen Methode zur Darstellung dieser Verbindung gesucht werden. Die zweifache Funktion von Pyridin als komplexbildende Lewis-Base und als Lösungsmittel legte die Darstellung des $AlCl_3$-Pyridin-Addukts (1:3) in pyridinischer Lösung nahe. Ein weiterer Vorteil wurde mit der Wahl dieses Lösungsmittels in der Möglichkeit gesehen, aus diesem Medium ohne die eventuell störenden Einflüsse fremder Solvensmoleküle Einkristalle zu züchten.

Als Reaktionsgefäß diente ein Schlenkkolben mit einer eingebauten Glasfritte und einer Schliffverbindung zum Füllen einer Glasapparatur für die Kristallzüchtung. Auf dieser Glasfritte wurde das $AlCl_3$ vorgelegt und Pyridin im Überschuß mittels einer getrockneten Spritze zugegeben. In einer stark exothermen Reaktion war sofort die Bildung eines weißen Niederschlags zu beobachten. Die durch die Reaktionswärme auf ca. 50°C erwärmte Lösung wurde für etwa 10 Minuten mit Hilfe eines Föns auf dieser Temperatur gehalten. Dies sollte zum einen zu einer möglichst vollständigen Umsetzung des eingesetzten Aluminiumchlorids und zum anderen zu einer Erhöhung des Anteils an solvatisiertem Reaktionsprodukt führen. Die noch warme Lösung wurde mittels einer Glasfritte gefiltert und langsam in das Glasgefäß zur Kristallzüchtung gesaugt.

6.3. Kristallzüchtung

6.3.1. Kristallzüchtung aus Lösung

Die verwendete Glasapparatur zur Kristallzüchtung aus Lösung hatte die Form einer U-förmigen Glasröhre, in die die pyridinische Lösung der Reaktionsprodukte über ein Verbindungsstück aus dem Schlenkkolben gesaugt werden konnte. Diese Verbindung wurde anschließend, nach der Evakuierung der Glasröhre auf ca. 0.5-1 Torr, abgeschmolzen. Während des Kristallzüchtungsprozesses befand sich die gesamte Lösung in dem einen, ampullenförmig geblasenen Schenkelende, während der andere Schenkelhals in ein mit einer Wasser-Alkohol-Mischung gefülltes Dewar-Gefäß eintauchte. In diesen, im Vergleich zur Raumtemperatur bis zu 5°C kälteren Teil der Glasapparatur, kondensierte nun allmählich das Lösungsmittel Pyridin, was in der sich immer weiter konzentrierenden Lösung im zweiten Schenkelhals über eine Zeit von ca. 2-3 Wochen zur Ausbildung von Einkristallen an der Glaswand führte.

6.3.2. Kristallzüchtung durch Sublimation

Die Züchtung von Einkristallen aus den Reaktionsprodukten der $AlCl_3$-Pyridin-Adduktdarstellung in den Molverhältnissen 1:1 und 1:2 gelang durch Sublimation. Die Erfahrung hat gezeigt, daß eine ausreichende Qualität und Größe der für eine Röntgenstrukturanalyse verwendbaren Einkristalle nur durch ein langsames Kristallwachstum während eines Sublimationsprozesses erzielt wird. Eine für hydrolyseempfindliche Substanzen geeignete Sublimationsapparatur muß daher die Forderungen erfüllen, unter Ausschluß von Feuchtigkeit die Sublimationsgeschwindigkeit durch eine variabel einzustellende Temperaturdifferenz zwischen dem Bereich der zu sublimierenden Substanz und der Zone der Kristallkeimbildung steuern zu können. Zum anderen soll beim Vorliegen eines Pulvergemischs die Möglichkeit gegeben sein, durch die

Wahl eines entsprechenden Temperaturgradienten einzelne Pulverkomponenten in einer fraktionierten Sublimation zu isolieren.

In Abb. 6.1 ist eine Sublimationsapparatur aus Glas schematisiert abgebildet, die den oben genannten Bedingungen genügt. Den Kern dieser Apparatur bildet ein evakuierbarer Raum, dessen unterer Teil mit einem flachen Boden zum Einfüllen der zu sublimierenden Substanz abgenommen werden kann. In diesen Raum ragt ein Sublimationsfinger, der über einen Thermostaten temperierbar ist. Der größte Teil dieser Sublimationszelle ist von einem äußeren Glasmantel umschlossen, der ebenfalls über Anschlußmöglichkeiten an einen Thermostaten verfügt. Da der Wachstumsprozeß der Kriställchen etwa 1-2 Wochen in Anspruch nahm, war die Dichtigkeit der Schliffverbindungen, insbesondere gegen Druckdifferenzen, für diesen Zeitraum, bei Badtemperaturen der mit Wasser gefüllten Thermostate bis zu 100°C, von entscheidender Wichtigkeit. Die besten Ergebnisse wurden dabei mit dem Hochtemperaturfett Apiezon H [308] erzielt.

Das Füllen der Sublimationszelle erfolgte zu jedem Versuch in einem mit P_2O_5 getrockneten Handschuhkasten. Anschließend wurde diese Zelle sofort auf ca. 0.5-1 Torr evakuiert. Die aus dem Reaktionsprodukt zur Adduktdarstellung im Molverhältnis 1:2 ($AlCl_3$:Pyridin) gezüchteten Einkristalle der Verbindung $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$ bildeten sich bei folgenden Sublimationstemperaturen:
$(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$: 87°C (Mantel); 82°C (Finger).

Während dieses Experiments konnte an der kältesten Stelle der Sublimationszelle, dem Vakuumhahn, die Bildung kleiner Kriställchen beobachtet werden, die auf das Vorliegen einer weiteren, leichter sublimierenden Substanz in dem vorgelegten Pulver hinwiesen. Ein neuer Sublimationsansatz führte dann bei niedrigeren Temperaturen zum Züchtungserfolg geeigneter Kristalle der Verbindung $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$:
$((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$: 67°C (Mantel); 55°C (Finger).

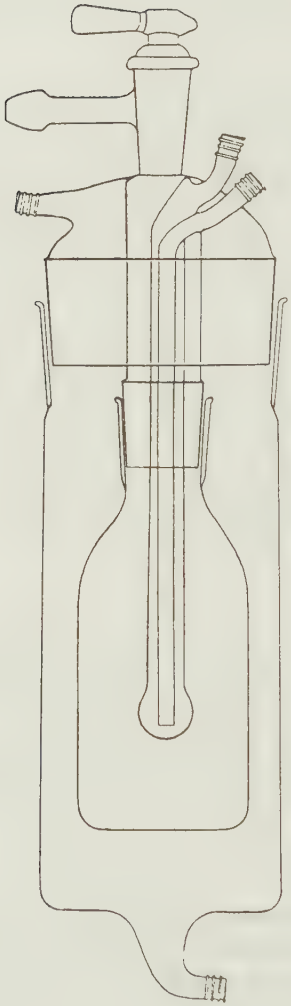


Abb. 6.1:
Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Sublimationsapparatur [309)]

Aus dem Pulverprodukt der $AlCl_3$-Pyridin-Adduktdarstellung (1:1) gelang bei den Temperaturen 65°C (Mantel) und 61°C (Finger) die Züchtung von Einkristallen, deren Gittermetrik als identische Werte zur Verbindung $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$ ermittelt werden konnten. Der Grund für die um ca. 20°C unterschiedlichen Sublimationstemperaturen der Verbindung $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$ ist mit großer Wahrscheinlichkeit in der unterschiedlichen Oberflächenbeschaffenheit der beiden verschiedenen Pulverprodukte zu suchen. Trotz intensiver Bemühungen gelang es nicht, bei veränderten Sublimationsbedingungen von den übrigen Pulverkomponenten Einkristalle von brauchbarer Qualität zu züchten. Das eingesetzte Pulver begann bei hohen Temperaturen (ca. 90°C) zu sintern, oder aber es bildete sich bei niedrigeren Temperaturen am Sublimationsfinger eine dünne, homogene Schicht eines Sublimats aus, dessen Kristallqualität in keinem Fall zu einer Bestimmung der Gittermetrik und der Raumgruppe mittels Einkristall-Röntgenbeugungsmethoden ausreichte und dessen Substanzmenge für andere analytische Methoden, wie z.B. einer Röntgenpulveraufnahme bzw. einer Chloridwertbestimmung, zu gering war. Die in Kap. 4 beschriebene Röntgenpulveranalyse von einer Probe des Reaktionsprodukts stellte die einzige Möglichkeit dar, die einzelnen Pulverkomponenten zu identifizieren, soweit dies aufgrund des Vorliegens von Einkristallstrukturdaten möglich war.

6.4. Auswahl und Präparation der Einkristalle

Die Hydrolyseempfindlichkeit aller als Feststoffe isolierten $AlCl_3$-Pyridin-Addukte und Hydrolyseprodukte machte ein Einschmelzen ihrer Einkristalle in dünnwandige Debye-Scherrer-Glaskapillaren notwendig. Die Auswahl der Einkristalle und das Einfüllen in die genannten Glaskapillaren erfolgte in einem mit P_2O_5 getrockneten Handschuhkasten in einer Argon-Schutzgasatmosphäre. Alle Arbeitsgeräte wurden vor ihrer Benutzung, je nach ihrer Materialbeschaffenheit, sorgfältig im Trockenschrank ausgeheizt oder mehrere Tage in einem evakuierten und mit einem Trockenmittel ausgelegten Eksikkator getrocknet. Zur Beurteilung

der optischen Kristallqualitäten diente eine Stereolupe (Fa. Olympus). Bei allen Verbindungen überzogen sich die Einkristalle in der Handschuhbox nach relativ kurzer Zeit mit einem feinen Hydrolysefilm, der zwar die Auswahl der Kristalle nach ihren optischen Eigenschaften erschwerte, bei ihrer röntgenographischen Untersuchung jedoch nicht weiter störte.

Bei der Betrachtung der aus pyridinischer Lösung gewonnenen Einkristalle konnten zwei, sich in ihrer äußeren Gestalt charakteristisch unterscheidende Kristallite festgestellt werden. Von beiden Kristallformen, die auf die Bildung von zwei unterschiedlichen Verbindungen hinwiesen, wurden Exemplare in die oben erwähnten Markröhrchen abgefüllt und röntgenographisch untersucht. Nach der Analyse ihrer Zusammensetzung in den Einkristallstrukturen konnten die Kristallformen den entsprechenden Reaktionsprodukten zugeordnet werden. Während das Hydrolyseprodukt PyHCl in der Modifikation $P2_1/c$ lange Nadeln ausbildet, zeigen die Einkristalle des Addukts $AlCl_3Py_3$ einen mehr isometrischen Habitus.

6.5. Bestimmung von Raumgruppe und Gittermetrik der Einkristalle

Die Gittermetrik und die Raumgruppe der Einkristalle (siehe die Tabellen 6.1 und 6.2) wurden mittels Drehkristall-, Weissenberg- und Buerger-Präzessionsfilmaufnahmen ermittelt. Die Angaben der genauen Gittermetrik in den Tabellen 3.1 und 6.1 ist das Ergebnis einer, auf einem Vierkreis-Diffraktometer durchgeführten kleinste Quadrate-Verfeinerung der sogenannten Orientierungsmatrix, die mit Hilfe der Winkellagen von ca. 15-20 starken Reflexen erstellt wird.

Aufgrund des Vorliegens von pulverförmigen Substanzgemischen aus den verschiedenen Adduktdarstellungsmethoden war eine pyknometrische Bestimmung der Dichte für die betrachteten Verbindungen im einzelnen nicht möglich. Die Röntgendichte wurde nach der Lösung einer Struktur unter Berücksichtigung der ermittelten Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle berechnet (siehe Tab. 6.2).

Verbindung	hkl	h0l	hk0	0kl	h00	0k0	00l	Raumgruppe(n)
$AlCl_3Py_3$	a.O.[+)]	l=2n	a.O.	a.O.	a.O.	k=2n	l=2n	$P2_1/c$
$(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$	a.O.	h=2n	a.O.	k+l=2n	h=2n	k=2n	l=2n	$Pna2_1$,Pnam
$((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$	a.O.	l=2n	h=2n	k=2n	h=2n	k=2n	l=2n	Pbca
PyHCl	a.O.	l=2n	a.O.	a.O.	a.O.	k=2n	l=2n	$P2_1/c$

[+)] a.O. = alle Ordnungen

Tab. 6.1 Auslöschungen und Raumgruppen für die angegebenen Verbindungen

6.6. Sammlung und Aufarbeitung von Daten aus Einkristall-Diffraktometermessungen

6.6.1. Vermessung von $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$, $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$ und PyHCl

Die Messung der Reflexintensitäten wurde für die Verbindungen $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$, $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$ und PyHCl auf einem SYNTEX $P2_1$-Vierkreisdiffraktometer im $\theta/2\theta$-scan durchgeführt. Während für die Verbindung $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$ eine nicht monochromatisierte, Nb-gefilterte Mo-K_α-Strahlung zur Anwendung kam, erfolgte die Vermessung der Substanzen $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$ und PyHCl mit einer monochromatisierten Mo-Strahlung (Graphit-Monochromator; Winkelstellung zum Primärstrahl: 6.2°). Die Größe des von der Messung erfaßten Bereichs im reziproken Raum mit dem maximalen Beugungswinkel $\theta_{max.}$ ist der Tabelle 6.3 zu entnehmen. Jedes Reflexprofil wurde mit einem Raster aus 48 Datenpunkten abgetastet, wobei sich die Schrittweite aus der Scanbreite bestimmte.

Nach Abschluß der Datensammlung wurde die integrale Nettoreflexintensität, die als das Integral über die gemessene Reflexintensität minus der Intensität des Untergrunds definiert ist, mit Hilfe einer Profilanalyse [310] berechnet. Die Winkellage eines Datenpunktes mit der höchsten Intensität wird dabei der abgebeugten K_α-Linie zugeordnet. Jeder Reflex wird anschließend auf seine fehlerfreie Zentrierung überprüft und die gemessene Intensität, falls notwendig, mittels einer Totzeitkorrektur [311] berichtigt. Die zur Berechnung der Nettoreflexintensität notwendige Bestimmung der Flankenbreite eines Reflexes wurde nach einer Kombination der Methoden von BLESSING, COPPENS und BECKER[310] und dem LEHMANN-LARSON-Algorithmus[312] durchgeführt.

Die möglichen Schwankungen der Intensitätsmessung, bedingt beispielsweise durch einen Leistungsabfall der Röntgenröhre bzw. durch Änderungen der Raumtemperatur oder der Kristallqualität,

Verbindung	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β	Z	Vol.(Å)^3	ρ_x(g/cm^3)
$AlCl_3Py_3$	7.261(2)	29.961(4)	8.624(1)	98.12(2)	4	1857.2	1.326
$(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$	18.522(7)	15.141(5)	9.593(3)	90	4	2690.2	1.440
$((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$	13.063(4)	15.894(4)	27.086(7)	90	8	5624.0	1.442
PyHCl	8.479(3)	17.702(3)	8.019(3)	95.23(3)	8	1198.5	1.270

ρ_x = Röntgendichte

Tab. 6.2: Gittermetrik, Zahl der Formeleinheiten, Volumen pro Elementarzelle und Röntgendichte für die aufgeführten Verbindungen.

konnten durch die wiederholte Überprüfung der Streuleistung von drei Testreflexen nach jedem 60. Reflex erfaßt werden. Die Skalierung des Datensatzes erfolgte mit Hilfe eines Skalierungsfaktors, zu dessen Ermittlung die einzelnen Skalierungsfaktoren für die Reflexintensitäten zwischen jeweils zwei Referenzreflexmessungen linear interpoliert wurden. Eine Absorptionskorrektur wurde bei keiner der betrachteten Verbindungen durchgeführt (siehe Tabelle 6.3).

Die beobachteten Reflexintensitäten erhielten eine Wichtung gemäß

$$w(I) = \sqrt{m} \,/\, (\sigma^2(I) + (0.03I)^2) \quad , \qquad (3)$$

die die Häufigkeit m der Einzelmessung eines Reflexes, seine Standardabweichung $\sigma(I)$, sowie mit dem Faktor 0.03I die statistische Fluktuation der Zählrohrrate von ca. 3% berücksichtigt. Mit Hilfe des Wichtungsfaktors ließ sich die Standardabweichung des entsprechenden Strukturfaktors berechnen, die sich als die Wurzel aus dem Kehrwert der Größe w(I) ergibt. Der vollständige Datensatz lag nach der Durchführung der Mittelung der gemessenen Reflexintensitäten unter Berücksichtigung der Symmetrie und des Friedel'schen Gesetzes vor, wobei die anomale Dispersion in allen Fällen als vernachlässigbar klein angenommen wurde. Die interne Konsistenz der Mittelung ist der Tabelle 6.3 zu entnehmen. Für die Aufarbeitung der Rohdaten aus der Diffraktometermessung bis zum vollständigen Datensatz standen Computerprogramme von BATS [313] zur Verfügung. Die in der Datenreduktion durchgeführte Lorentz- und Polarisationskorrektur erfolgte mit Hilfe des Programmsystems "XRAY", wobei die Versionen von 1972 [314] und 1975 [315] zur Anwendung kamen.

Tab. 6.3

Meßbedingungen am Vierkreisdiffraktometer und Ergebnisse der Strukturverfeinerung für die Verbindungen

	$AlCl_3Py_3$	$(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$	$((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$	PyHCl
Diffrakto-meter	NONIUS CAD 4	SYNTEX $P2_1$	SYNTEX $P2_1$	SYNTEX $P2_1$
Wellen-länge (Å)	0.71069	0.71069	0.71069	0.71069
Scantyp	ω	θ/2θ	θ/2θ	θ/2θ
Scanbreite in Grad	0.7+0.3tan + 25% re.+li.	2.0	2.0	2.0
Meßgeschw. sec./Refl.	9 - 100	120	120	120
Anzahl der Schritte		48	48	48
Absoptions-koeff.(1/cm)	4.44	6.01	8.40	4.54
θ (min) (°)	2.48	1.74	1.50	2.30
θ (max) (°)	23.0	22.5	20.0	20.0
hkl-Bereich	±7 29 ±9	±19 ±15 10	±12 ±15 ±26	±8 16 ±7
Referenz-reflexe	0 -10 1 1 -3 5 3 -7 1	0 -6 0 4 0 0 0 0 -8	1 0 8 4 0 0 1 4 -4	-2 1 1 -1 0 2 -1 -2 2
Periode der Referenzrefl.	100	60	60	60
gemessene Reflexe	4707	5968	7226	4471
Reflexzahl n. Mittelung	2498	1888	2642	1123
interne °) Konsistenz	1.59%	4.75%	5.70%	3.17%
Reflexzahl n. Verfeinerung	2347	1723	1643	947
R(F) [1]	0.039	0.049	0.119	0.081
$R_w(F)$ [2]	0.028	0.032	0.067	0.069
S [3]	3.437	1.532	1.193	3.078

°) $\Omega = (\sum|I-\langle I\rangle|)/\sum I$ [2]) siehe S. 17 w = Wichtung F_o, F_c = Strukturfaktor

[1]) $R(F) = \sum\big||F_o| - |F_c|\big| / \sum|F_o|$ (R-Wert) NR= Reflexzahl n; NV= Variablenzahl

[3]) $S = [(\sum w(I)(|F_o|-|F_c|)^2)/(NR-NV)]^{1/2}$ I = Intensität

6.6.2. Vermessung von $AlCl_3Py_3$

Die Verbindung $AlCl_3Py_3$ wurde auf einem automatischen Vierkreis-Diffraktometer NONIUS CAD 4 mit graphitmonochromatisierter Mo-K_α-Strahlung im ω-scan bis zu einem Winkel von $\theta = 23.0^\circ$ vermessen (siehe Tab. 6.3). Der Scanbereich berechnete sich als Funktion des Glanzwinkels nach $\Delta\omega = 0.7 + 0.3\tan\theta$, wobei zur Berücksichtigung der Flankenbreite eines Reflexes auf seiner rechten und linken Seite jeweils 25% addiert wurden. Die Meßgeschwindigkeit pro Reflex wurde für jeden zu erfassenden hkl-Wert in einem "pre-scan" aus dem Reflex-Untergrund-Verhältnis bestimmt. Die Überprüfung der Intensitätsfluktuation erfolgte alle 100 Reflexe anhand der Intensitätswerte von drei Referenzreflexen, die während der Messung der 4707 Reflexe um 9% abnahmen. Die Meßwerte aller Streuzentren wurden in der Datenaufbereitung mit einem Skalierungsprogramm entsprechend korrigiert (siehe Kap. 6.6.1). Eine Absorptionskorrektur erschien als nicht notwendig, da die Intensitätsänderungen von 3 verschiedenen Testreflexen in Abhängigkeit von Winkel ϕ (psi-scan) maximal 3% betrug. Die Berechnung der Nettoreflexintensitäten erfolgte durch Subtraktion der Untergrund- von der integralen Reflexintensität. Die weitere Aufarbeitung der Meßdaten, einschließlich der Datenreduktion wurde in weitgehender Übereinstimmung mit den im letzten Kapitel beschriebenen Verfahren mit dem "SDP-System" [316] (Structure Determination Package, Fa. ENRAF-NONIUS) auf einem PDP11/34-Computer durchgeführt.

6.7. Lösung und Verfeinerung der Strukturen

Die Lösung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Einkristallstrukturen gelang mit Hilfe der direkten Methoden. Als Programmeinheit wurde hierzu das System "MULTAN" in den Versionen von 1977 und 1980 [317] benutzt. Der Lösungsvorschlag dieses Programms umfaßte, nach einer auf der Basis der E-Werte durchgeführten Fourier-Synthese, bei den Verbindungen $AlCl_3Py_3$ und

$(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$ die Atompositionen an den Eckpunkten der oktaedrischen und tetraedrischen Koordinationspolyeder. Bei den Hydrolyseprodukten $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$ und PyHCl wurde, neben den Koordinaten der Chlorid- und $AlCl_4^-$- Ionen , ein Großteil der Pyridin-Ringatome lokalisiert. Differenz-Fourier-Rechnungen vervollständigten in allen Fällen die Molekülgeometrien, ausgenommen der Wasserstoffatome, deren Atompositionen für die beiden $AlCl_3$-Pyridin-Addukte nach dem Abschluß der anisotropen Verfeinerung mit einem Abstandswert von 1.0 Å zu den Ringkohlenstoffatomen berechnet wurden. Die Ortskoordinaten dieser Wasserstoffatome sind in die folgenden Verfeinerungszyklen miteinbezogen worden, während die ihnen zugeordneten isotropen Temperaturfaktoren unverändert blieben.

Die Atome der Pyridinringe in den Verbindungen $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$ und PyHCl zeigen anhand ihrer großen anisotropen Temperaturfaktoren teilweise starke Librationsbewegungen um ihren Molekülschwerpunkt. Eine Berechnung der Wasserstoffatomkoordinaten wäre in diesen Fällen nur mit sehr großen Ungenauigkeiten möglich gewesen und ist in Hinblick auf den dadurch geringen Aussagewert nicht durchgeführt worden.

Die Verfeinerung der Strukturparameter beruhte auf der Methode der kleinsten Quadrate und wurde mit den bereits früher genannten Programmen des Systems "XRAY" [314,315] durchgeführt. Ergaben sich zwischen den Parametern Korrelationen von mehr als 70%, so wurden diese Größen getrennt verfeinert. In einem abschließenden Verfeinerungszyklus wurden die Orts- und die anisotropen Temperaturparameter aller Atome, ausgenommen der Wasserstoff-Temperaturfaktoren, zur Bestimmung ihrer Standardabweichungen gleichzeitig, unter Anwendung eines Dämpfungsfaktors, freigegeben. Für die Verbindung $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$ wurde der Parameter für die sekundäre Extinktion in die Verfeinerung miteinbezogen.

Die Zahl der zur Strukturlösung beitragenden Reflexe NR mit $I > \sigma(I)$ und $w(I).\Delta F < 10\sigma(I)$ ((I)=Standardabweichung, $w(I)=1/\sigma^2(F)$, $\Delta F=F_{obs.}- F_{calc.}$), sowie die resultierenden gewichteten R-Faktoren $R_w(F)$ sind der Tabelle 6.3 zu entnehmen. Eine vollständige Liste der Orts- und Temperaturparameter aller Atome der untersuchten Einkristallstrukturen befindet sich im Tabellenanhang (Kap. 8).

Die Atomformfaktoren der Elemente C, N, Al und Cl entsprechen den Angaben von CROMER und MANN [318], die Streufaktoren für Wasserstoff sind der Publikation von STEWART, DAVIDSON und SIMPSON [319] entnommen. Zur Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide um die Atomschwerpunkte wurde das ORTEP-Zeichenprogramm von JOHNSON [150] verwendet. Alle Rechnungen sind auf den Rechenanlagen UNIVAC 1108 und DEC 1091 am Hochschulrechenzentrum der J.W. Goethe-Universität durchgeführt worden.

7. Zusammenfassung

1. Im Rahmen dieser Arbeit wurden aus den Umsetzungsprodukten der Adduktdarstellung von $AlCl_3$ mit Pyridin (C_5H_5N) in pyridinischer bzw. benzolischer Lösung Einkristalle von vier verschiedenen Verbindungen gezüchtet und ihre Festkörperstruktur röntgenstrukturanalytisch bestimmt.

2. Die Gittermetriken und die Raumgruppen dieser Einkristalle wurden röntgenographisch mit Hilfe von Filmaufnahmen ermittelt. Die Sammlung der Reflexintensitäten erfolgte auf Vierkreisdiffraktometern. Die Lösung der Strukturen gelang mittels direkter Methoden.

3. Die Isolation von Einkristallen des (1:3)-Addukts von $AlCl_3$ mit Pyridin ($AlCl_3Py_3$) und eines, in der Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisierenden Pyridiniumchlorids (PyHCl) gelang aus einer pyridinischen Lösung.

   Im $AlCl_3Py_3$ sind die Liganden an den Ecken eines leicht verzerrten Koordinationsoktaeders angeordnet, wobei jeweils zwei Pyridinmoleküle und zwei Chloratome in trans-Stellung stehen. Die Ebenen der Pyridinringe sind zueinander um Winkel zwischen 58.8° und 89.4° verdreht. Die drei Al-N- (gemittelt: 2.079(2) Å) und Al-Cl-Abstände (gemittelt: 2.286(1) Å) unterunterscheiden sich jeweils deutlich voneinander mit Längendifferenzen von maximal 0.027 Å (Al-N) bzw. 0.024 Å (Al-Cl).

   Das Hydrolyseprodukt PyHCl ($P2_1/c$) stellt eine weitere Modifikation neben der bereits bekannten und in der Raumgruppe $P2_1/m$ kristallisierenden Form dieser Verbindung dar (Lit. 211). Beide Modifikationen unterscheiden sich charakteristisch in der Größenordnung ihrer NH...Cl-Wasserstoffbrücken. Während PyHCl in $P2_1/m$ einen N-Cl-Abstand von 2.95 Å aufweist, betragen die vergleichbaren Distanzen im PyHCl ($P2_1/c$) 3.068(7) Å und 3.110(8) Å .

4. Die Additionsverbindung von $AlCl_3$ mit Pyridin im Molverhältnis 1:2 wurde in benzolischer Lösung dargestellt und anhand der Röntgenstrukturanalyse ihrer durch Sublimation gezüchteten Einkristalle als die ionische Verbindung $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$ identifiziert. Aus demselben pulvrigen Reaktionsprodukt ließen sich bei etwas niedrigeren Sublimationstemperaturen weitere Einkristalle züchten, in deren Struktur Einheiten der, durch partielle Hydrolyse gebildeten Verbindung $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$ nachgewiesen werden konnten. Die Röntgenpulveraufnahmen dieses Rohprodukts zeigten, daß beide Verbindungen durch den Sublimationsprozeß keine Änderung ihrer chemischen Zusammensetzung bzw. ihrer Modifikation erfahren haben.

Aluminium liegt im $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$ in einer Vierfach- und in einer Sechsfachkoordination vor. Das Zentralatom ist im angenähert oktaedrischen Kation von vier äquatorial positionierten Pyridinmolekülen und zwei axial angeordneten Chloratomen umgeben. Die Ebenen dieser trans-ständigen Pyridinringe sind zueinander um Winkel zwischen 57.7° und 86.4 ° propellerartig verdreht. Die Abstände zum Zentralatom im Oktaeder betragen im Mittel 2.070(4) Å für Al-N- und 2.279(3) Å für Al-Cl-Bindungen. Das Anion wird durch ein verzerrtes $AlCl_4^-$-Tetraeder gebildet.

Die Substanz $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$ stellt eine bisher unbekannte Mischverbindung im System $PyHCl/AlCl_3$ mit dem Molverhältnis 3:2 dar. Im $(PyH)_3Cl$-Kation gruppieren sich drei Pyridinium-Moleküle annähernd symmetrisch im Abstand von 3.014(7) Å, 3.05(1) Å und 3.06(1) Å um ein Chloridion. Die Geometrie dieses Kations ist nicht planar, sondern kann mit einer pyramidalen Anordnung verglichen werden, da das Cl^--Ion einen Abstand von 0.91 Å zu einer, durch die drei Pyridinium-Stickstoffatome gelegten Ebene aufweist. Die Ebenen der Pyridinringe sind zueinander um Winkel zwischen 39.1° und 80.0° verdreht. Die $AlCl_4^-$-Anionen besitzen die bekannte, leicht verzerrte Tetraeder-Geometrie.

5. Die Umsetzung von Aluminiumchlorid mit Pyridin im Molverhältnis 1:1 erfolgte ebenfalls in benzolischer Lösung. Durch Sublimation aus dem als Pulver vorliegenden Reaktionsprodukt wurden Einkristalle gezüchtet, die anhand ihrer Gittermetrik als die Verbindung $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$ identifiziert werden konnten. Da alle Versuche, bei veränderten Sublimationsbedingungen von den übrigen Pulverkomponenten Einkristalle zu erhalten, scheiterten, wurde die Zusammensetzung des bei der Umsetzung im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 erhaltenen Pulvers durch Röntgenpulveruntersuchungen ermittelt (siehe Punkt 6.)

6. Die Zusammensetzung der pulverförmigen Rohprodukte aus pyridinischer und benzolischer Lösung wurde mittels Röntgenpulver-Guinier-Aufnahmen untersucht. Zur Identifizierung der $AlCl_3$-Pyridin-Addukte und zur besseren Unterscheidung von ihren Hydrolyseprodukten in diesen Aufnahmen sind aus den Einkristallstrukturdaten die Reflexmaxima in Abhängigkeit vom Streuwinkel der Addukte $AlCl_3Py_3$ und $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$, sowie der Verbindungen $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$, PyHCl in $P2_1/c$ und $P2_1/m$ (Lit. 211) berechnet worden.

   Es konnte gezeigt werden, daß sich in benzolischer Lösung, unabhängig von dem stöchiometrischen Verhältnis der Reaktanden $AlCl_3$ und Pyridin, die Verbindungen $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$, $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$ und mit sehr großer Wahrscheinlichkeit auch PyHCl ($P2_1/c$) bilden. PyHCl in $P2_1/m$ konnte nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden. Dagegen war das Vorliegen der Verbindung $AlCl_3Py_3$ in diesen Pulverprodukten mit Sicherheit auszuschließen. Der Nachweis eines (1:1)-Addukts zwischen $AlCl_3$ und Pyridin konnte nur indirekt geführt werden, da einige, den bekannten Verbindungen nicht zuzuordnende Pulverlinien auf das Vorliegen einer weiteren Pulverkomponente hinwiesen, die mit dem 1:1 Addukt identisch sein könnte.

   Anhand ihrer charakteristischen Beugungslinien sind im Pulverprodukt aus pyridinischer Lösung die Substanzen $AlCl_3Py_3$,

$(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$, $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$, sowie beide Modifikationen von PyHCl ($P2_1/m$ und $P2_1/c$) identifiziert worden. Die Bildung des (1:1)-Addukts zwischen $AlCl_3$ und Pyridin kann auch in diesem Lösungsmittel nicht ausgeschlossen werden, da ein Großteil der, bei den Produkten aus benzolischer Lösung nicht zuzuordnenden Pulverlinien auch in diesem Beugungsdiagramm zu beobachten waren.

Die Ergebnisse dieser Arbeit deuten u.a. auf eine Vielfalt von konkurrierenden Verbindungsbildungen im solvatisierten System $AlCl_3/C_5H_5N$ hin, wobei die Zusammensetzung im Pulver einen Hinweis auf die Verhältnisse in Lösung im Bereich hoher Konzentrationen gibt. Die nähere Untersuchung dieses Systems in Lösung gemäß der aufgezeigten Fragestellung erscheint somit als eine notwendige und reizvolle Aufgabe.

8. Tabellenanhang

Die Tabellen 8.1 - 8.4 enthalten die Atomkoordinaten und die Temperaturfaktoren der Verbindungen $AlCl_3Py_3$, $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$, $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$ und PyHCl ($P2_1/c$).

Die Strukturfaktortabellen (hkl, $F_{obs.}$, $F_{calc.}$) der vier im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kristallstrukturen (siehe oben) sind beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik in D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen hinterlegt und können unter Angabe der Nummer CSD 50197 (für $AlCl_3Py_3$ und $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$[178]) und der Nummer CSD 50285 (für $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$ und PyHCl ($P2_1/c$); Stichwort: Dissertation) angefordert werden.

ATOM	X	Y	Z	U11/U	U22	U33	U12	U13	U23	P.P.
AL	0.02710(11)	.622750(28)	.262470(88)	2.85(7)	3.61(7)	2.80(6)	-0.19(4)	0.16(4)	-0.10(4)	1.00
CL1	-.206270(90)	.661340(24)	.358270(72)	3.24(6)	5.06(7)	2.92(6)	0.51(3)	0.31(3)	-0.37(4)	1.00
CL2	.201400(94)	.623060(23)	.503410(77)	3.91(7)	4.32(7)	3.55(6)	-0.32(4)	-0.88(3)	0.54(4)	1.00
CL3	.248880(97)	.583540(26)	.156620(86)	3.84(7)	4.92(7)	6.00(7)	0.45(4)	1.46(4)	-0.91(4)	1.00
N01	-0.13463(29)	.625010(75)	0.04118(23)	2.9(1)	5.5(2)	2.6(1)	-0.6(1)	0.4(1)	-0.2(1)	1.00
N02	0.14195(28)	.682980(73)	0.20589(23)	2.9(1)	3.7(2)	3.3(1)	0.3(1)	0.2(1)	0.5(1)	1.00
N03	-0.10310(29)	.563220(73)	0.30170(25)	3.6(2)	3.9(2)	4.3(2)	-0.4(1)	0.5(1)	-0.3(1)	1.00
C11	-0.05643(38)	0.63452(10)	-0.08752(31)	3.5(2)	7.1(2)	3.4(2)	-0.8(2)	0.6(1)	-0.5(2)	1.00
C12	-0.15719(44)	0.63858(11)	-0.23355(31)	5.4(2)	8.8(3)	2.4(2)	-1.0(2)	1.1(2)	0.0(2)	1.00
C13	-0.34569(45)	0.63232(12)	-0.25333(32)	5.4(2)	8.8(3)	2.9(2)	-0.1(2)	-0.8(2)	-0.3(2)	1.00
C14	-0.42852(38)	0.62201(11)	-0.12399(34)	2.8(2)	9.2(3)	4.5(2)	-0.5(2)	-0.5(2)	-1.0(2)	1.00
C15	-0.31945(38)	0.61916(10)	0.02043(29)	3.6(2)	6.5(2)	2.9(2)	-0.8(2)	0.9(1)	-0.5(2)	1.00
C21	0.03897(38)	0.71733(10)	0.14178(32)	3.7(2)	5.1(2)	4.4(2)	0.6(2)	-0.2(1)	0.8(2)	1.00
C22	0.11297(47)	0.75701(10)	0.10278(38)	6.1(2)	4.1(2)	6.9(2)	1.2(2)	0.2(2)	2.3(2)	1.00
C23	0.30175(50)	0.76247(11)	0.13270(43)	7.0(3)	4.2(2)	9.8(3)	-1.5(2)	0.6(2)	2.7(2)	1.00
C24	0.40938(41)	0.72821(11)	0.19829(40)	3.7(2)	5.1(2)	9.3(3)	-1.1(2)	0.0(2)	2.1(2)	1.00
C25	0.32640(39)	.689440(96)	0.23236(33)	3.7(2)	4.0(2)	5.2(2)	0.4(2)	-0.1(1)	1.1(2)	1.00
C31	-0.16273(40)	.555040(98)	0.43865(34)	4.8(2)	4.8(2)	5.2(2)	-0.7(2)	0.9(2)	0.5(2)	1.00
C32	-0.25211(48)	0.51640(13)	0.46862(47)	6.0(2)	6.8(3)	7.5(3)	-1.0(2)	1.8(2)	2.4(2)	1.00
C33	-0.28385(52)	0.48498(13)	0.35480(58)	5.7(3)	3.9(3)	15.0(5)	-1.6(2)	1.6(3)	2.1(3)	1.00
C34	-0.22286(55)	0.49220(12)	0.21566(53)	8.0(3)	4.3(3)	11.4(4)	-1.9(2)	1.6(3)	-2.8(2)	1.00
C35	-0.13293(45)	0.53107(11)	0.19315(37)	6.1(2)	4.9(2)	6.0(2)	-0.8(2)	1.4(2)	-1.2(2)	1.00
H11	0.0794(24)	0.63862(60)	-0.0718(20)	1.5						1.00
H12	-0.0904(25)	0.64743(61)	-0.3084(19)	1.5						1.00
H13	-0.4280(25)	0.63453(60)	-0.3614(20)	1.5						1.00
H14	-0.5582(25)	0.61682(61)	-0.1271(20)	1.5						1.00
H15	-0.3725(25)	0.61187(60)	0.1114(20)	1.5						1.00
H21	-0.0875(25)	0.71369(61)	0.1249(20)	1.5						1.00
H22	0.0297(24)	0.77912(60)	0.0584(20)	1.5						1.00
H23	0.3536(24)	0.78871(61)	0.1063(20)	1.5						1.00
H24	0.5413(25)	0.73216(59)	0.2193(20)	1.5						1.00
H25	0.3942(24)	0.66518(60)	0.2808(20)	1.5						1.00
H31	-0.1498(24)	0.57900(60)	0.5120(20)	1.5						1.00
H32	-0.2833(28)	0.51346(73)	0.5674(24)	1.5						1.00
H33	-0.3513(28)	0.46081(72)	0.3722(23)	1.5						1.00
H34	-0.2361(29)	0.47139(72)	0.1335(22)	1.5						1.00
H35	-0.0816(28)	0.53586(71)	0.1007(22)	1.5						1.00

Tab. 8.1:

Atomkoordinaten, Temperaturfaktoren (x 10^2) und Populationsparameter (P.P.) von $AlCl_3Py_3$;

Standardabweichungen in Klammern.

ATOM	X	Y	Z	U11/U	U22	U33	U12	U13	U23	P.P.
AL02	.522350(86)	0.19304(11)	.371760(0)	5.8(1)	6.6(1)	5.7(1)	0.64(10)	-0.84(10)	-0.3(1)	1.00
CL21	.593020(79)	.266410(90)	0.50386(19)	9.0(1)	6.42(9)	5.69(10)	-0.53(9)	-0.79(9)	-1.09(8)	1.00
CL22	.481570(96)	0.27435(11)	0.20902(22)	10.0(1)	11.0(1)	8.2(1)	1.7(1)	-2.9(1)	2.2(1)	1.00
CL23	.583440(82)	.088860(92)	0.28268(22)	8.9(1)	5.83(9)	9.4(1)	-0.31(9)	0.7(1)	-1.82(10)	1.00
CL24	.435050(75)	0.14339(13)	0.49225(25)	4.80(9)	15.6(2)	10.2(1)	0.0(1)	-0.1(1)	3.5(1)	1.00
AL01	.701090(78)	.568830(94)	0.31749(21)	4.60(9)	3.06(8)	4.10(9)	0.00(7)	0.03(8)	-0.23(7)	1.00
CL11	.689160(72)	.588730(79)	0.08324(18)	6.05(9)	5.60(8)	4.00(8)	-0.54(7)	-0.23(8)	0.16(7)	1.00
CL12	.708440(67)	.549020(73)	0.55273(19)	6.20(9)	4.07(7)	3.95(9)	0.15(7)	-0.15(8)	-0.04(6)	1.00
N01	0.59027(19)	0.56079(23)	0.33569(43)	4.3(2)	3.7(2)	4.5(3)	-0.1(2)	0.3(2)	0.4(2)	1.00
N02	0.81293(18)	0.57627(22)	0.30394(43)	4.8(2)	3.8(2)	4.2(3)	-0.4(2)	-0.4(2)	-1.0(2)	1.00
N03	0.70915(19)	0.43439(21)	0.28756(41)	4.3(2)	3.2(2)	5.1(3)	-0.5(2)	-0.5(2)	-0.9(2)	1.00
N04	0.69912(19)	0.70491(22)	0.34318(41)	4.9(2)	3.5(2)	4.0(3)	-0.0(2)	0.4(2)	0.0(2)	1.00
C11	0.55811(26)	0.49640(31)	0.40588(60)	4.1(3)	4.5(3)	8.3(5)	0.8(3)	0.1(3)	1.6(3)	1.00
C12	0.48690(33)	0.48546(37)	0.42166(64)	4.9(4)	7.5(4)	7.4(5)	-0.3(3)	0.2(4)	2.7(4)	1.00
C13	0.44264(31)	0.54615(50)	0.36011(69)	4.5(4)	13.2(6)	7.2(5)	-1.4(4)	0.6(4)	2.3(5)	1.00
C14	0.47228(33)	0.61340(42)	0.29051(71)	5.6(4)	9.7(5)	7.4(5)	3.0(4)	-1.2(4)	1.4(4)	1.00
C15	0.54485(29)	0.61952(33)	0.27614(57)	5.9(4)	6.3(4)	4.8(4)	0.7(3)	-0.5(3)	1.5(3)	1.00
C21	0.84905(28)	0.54237(31)	0.19571(57)	5.1(4)	4.9(3)	4.6(3)	-1.2(3)	0.6(3)	-1.1(3)	1.00
C22	0.92214(31)	0.54605(34)	0.18646(63)	4.4(4)	5.7(4)	6.5(4)	-0.6(3)	1.0(3)	-1.5(3)	1.00
C23	0.95964(25)	0.58849(38)	0.28401(78)	3.0(3)	6.5(4)	8.7(5)	-0.2(3)	0.7(4)	0.3(4)	1.00
C24	0.92460(31)	0.62450(37)	0.39627(67)	5.2(4)	6.4(4)	7.3(5)	-2.0(3)	-1.2(4)	-0.7(4)	1.00
C25	0.85263(28)	0.61501(32)	0.40355(57)	5.0(3)	5.3(3)	6.0(4)	-0.6(3)	1.1(3)	-2.6(3)	1.00
C31	0.66888(25)	0.39083(33)	0.19473(60)	5.2(3)	4.8(4)	5.4(4)	0.6(3)	-0.5(3)	-0.3(3)	1.00
C32	0.67591(31)	0.30326(39)	0.16639(64)	6.5(4)	5.1(4)	7.8(5)	-1.2(3)	-0.2(4)	-2.2(3)	1.00
C33	0.72621(30)	0.25734(32)	0.23534(63)	7.1(4)	2.8(3)	9.5(5)	0.2(3)	1.2(4)	-1.2(3)	1.00
C34	0.76917(27)	0.29712(35)	0.33029(67)	4.0(3)	3.9(3)	9.2(5)	0.2(3)	0.1(4)	-0.9(3)	1.00
C35	0.75867(26)	0.38573(36)	0.35371(59)	4.2(3)	5.0(4)	5.3(4)	-1.0(3)	-0.9(3)	-0.6(3)	1.00
C41	0.73604(32)	0.75823(40)	0.25804(62)	6.8(4)	5.1(4)	5.3(4)	-0.3(3)	1.2(3)	-0.5(3)	1.00
C42	0.73389(39)	0.84762(39)	0.26863(78)	10.4(6)	3.7(4)	6.8(5)	-1.6(4)	0.5(4)	1.7(4)	1.00
C43	0.69316(40)	0.88700(40)	0.36816(86)	11.5(6)	2.2(3)	9.0(5)	0.9(4)	-1.7(5)	-0.8(4)	1.00
C44	0.65488(34)	0.83420(41)	0.45609(74)	8.9(5)	3.5(4)	7.2(5)	2.5(4)	0.1(4)	-1.4(4)	1.00
C45	0.65989(27)	0.74370(36)	0.44042(63)	5.2(3)	5.0(4)	5.6(4)	-0.5(3)	-0.3(3)	0.2(3)	1.00
H11	0.5884(15)	0.4609(19)	0.4390(34)	1.5						1.00
H12	0.4707(15)	0.4365(17)	0.4728(31)	1.5						1.00
H13	0.3993(17)	0.5304(19)	0.3722(31)	1.5						1.00
H14	0.4475(15)	0.6584(18)	0.2610(32)	1.5						1.00
H15	0.5677(16)	0.6623(18)	0.2214(33)	1.5						1.00
H21	0.8187(16)	0.5198(20)	0.1303(34)	1.5						1.00
H22	0.9430(16)	0.5216(18)	0.1155(36)	1.5						1.00
H23	1.0021(16)	0.5919(18)	0.2937(33)	1.5						1.00
H24	0.9492(15)	0.6521(18)	0.4634(32)	1.5						1.00
H25	0.8245(15)	0.6435(19)	0.4621(33)	1.5						1.00
H31	0.6442(16)	0.4245(18)	0.1529(32)	1.5						1.00
H32	0.6418(16)	0.2783(19)	0.1049(35)	1.5						1.00
H33	0.7320(16)	0.2067(20)	0.2270(31)	1.5						1.00
H34	0.8097(18)	0.2715(22)	0.3789(36)	1.5						1.00
H35	0.7858(18)	0.4162(21)	0.4171(40)	1.5						1.00
H41	0.7587(20)	0.7345(25)	0.1915(41)	1.5						1.00
H42	0.7538(21)	0.8714(25)	0.2053(44)	1.5						1.00
H43	0.6926(18)	0.9452(24)	0.3851(36)	1.5						1.00
H44	0.6247(18)	0.8528(22)	0.5332(38)	1.5						1.00
H45	0.6335(18)	0.7070(22)	0.4992(39)	1.5						1.00

Tab. 8.2:

Atomkoordinaten, Temperaturfaktoren (x 10^2) und Populationsparameter (P.P.) von $(AlCl_2Py_4)(AlCl_4)$; Standardabweichungen in Klammern

ATOM	X	Y	Z	U11/U	U22	U33	U12	U13	U23	P.P.
CL03	0.07253(16)	0.24740(13)	.835630(70)	12.9(2)	8.7(2)	11.2(2)	-0.4(2)	0.6(1)	1.0(1)	1.00
AL02	0.20049(16)	0.25428(13)	.996510(72)	7.2(2)	7.5(2)	8.8(2)	-0.3(2)	0.6(1)	0.1(2)	1.00
CL01	0.04003(13)	0.23463(13)	.992630(71)	6.3(2)	11.3(2)	13.1(2)	0.5(1)	0.3(1)	2.0(2)	1.00
CL02	0.27620(16)	0.15433(12)	.960360(70)	8.7(2)	9.7(2)	11.1(2)	1.5(1)	0.3(1)	-1.6(1)	1.00
CL20	0.23759(15)	0.37056(11)	.963820(78)	10.1(2)	8.6(2)	14.2(2)	-0.8(1)	2.2(2)	1.6(1)	1.00
CL24	0.24252(17)	0.25386(14)	1.071940(57)	11.8(2)	13.6(2)	9.2(2)	0.2(2)	-0.5(2)	-1.1(2)	1.00
AL01	0.15673(17)	0.01670(15)	.743360(80)	6.6(2)	9.6(2)	9.6(2)	0.2(1)	-0.1(2)	0.2(2)	1.00
CL11	0.19974(18)	-0.09005(13)	.701760(83)	12.2(2)	10.3(2)	14.5(2)	1.5(2)	0.3(2)	-1.0(2)	1.00
CL12	-0.00360(16)	0.01699(15)	.755350(95)	6.2(2)	17.1(2)	12.6(2)	-0.6(2)	0.2(1)	-1.3(2)	1.00
CL13	0.19870(18)	0.12486(12)	.703580(79)	12.1(2)	9.7(2)	13.4(2)	0.5(1)	2.3(2)	1.4(2)	1.00
CL14	0.22861(16)	0.01586(16)	.812940(65)	8.9(2)	21.3(3)	10.7(2)	2.2(2)	-2.2(2)	0.7(2)	1.00
N01	-0.00178(47)	0.39821(40)	0.89274(23)	8.5(6)	7.7(5)	10.9(6)	-1.5(4)	-3.7(4)	2.2(4)	1.00
C11	0.04628(66)	0.45817(54)	0.86911(33)	8.8(7)	6.7(7)	12.9(9)	-0.4(6)	-1.2(6)	-0.4(6)	1.00
C12	0.03042(66)	0.53996(53)	0.88207(29)	12.4(8)	9.8(7)	10.2(7)	-3.8(7)	3.0(6)	1.8(6)	1.00
C13	-0.03122(79)	0.56173(56)	0.92065(36)	14.2(10)	10.7(8)	9.8(8)	2.4(7)	2.0(7)	2.1(7)	1.00
C14	-0.07775(76)	0.50135(74)	0.94605(34)	8.5(8)	16.3(13)	9.3(8)	5.2(9)	-0.4(6)	0.5(8)	1.00
C15	-0.06555(64)	0.41475(63)	0.93273(33)	6.4(7)	17.6(10)	10.9(8)	-1.2(8)	0.9(6)	4.6(8)	1.00
N02	0.01768(100)	0.08332(63)	0.88858(37)	8.4(7)	11.0(8)	10.6(8)	-1.9(7)	3.5(6)	-3.1(6)	1.00
C21	0.05860(77)	0.02287(96)	0.91812(48)	10.1(10)	9.9(9)	10.5(8)	3.8(9)	-4.2(8)	0.0(8)	1.00
C22	-0.0039(14)	-0.03553(65)	0.93936(32)	15.6(14)	7.5(8)	8.4(8)	-1.3(9)	2.7(8)	1.5(5)	1.00
C23	-0.1090(12)	-0.02856(82)	0.92915(52)	8.9(10)	12.0(11)	16.1(12)	-1.9(9)	3.1(9)	-1.4(9)	1.00
C24	-0.14935(92)	0.02983(95)	0.89878(51)	11.1(11)	13.1(11)	14.0(11)	2.6(9)	-0.8(8)	4.1(8)	1.00
C25	-0.0805(16)	0.08718(79)	0.87812(33)	15.8(13)	12.7(11)	6.3(7)	3.0(11)	2.9(9)	2.0(6)	1.00
N03	-0.0059(13)	0.27032(73)	0.73065(52)	14.7(11)	7.1(8)	19.5(14)	3.8(7)	-9.0(11)	-4.6(8)	1.00
C31	-0.0972(21)	0.2451(10)	0.72459(48)	22.0(24)	12.0(10)	10.8(10)	-0.9(16)	3.5(11)	-2.4(10)	1.00
C32	-0.1549(14)	0.2441(13)	0.6813(12)	9.4(13)	9.5(12)	49.9(40)	-2.1(9)	7.8(20)	-7.6(20)	1.00
C33	-0.1014(18)	0.2796(13)	0.6485(11)	17.7(21)	14.3(17)	33.4(27)	2.5(13)	-18.2(20)	-9.5(17)	1.00
C34	-0.0030(22)	0.30430(93)	0.64826(61)	40.5(34)	13.3(12)	12.0(13)	10.6(17)	9.8(16)	10.7(12)	1.00
C35	0.0421(11)	0.29987(87)	0.6921(10)	14.6(13)	15.5(13)	31.7(25)	2.4(9)	10.3(16)	15.0(16)	1.00

Tab. 8.3:

Atomkoordinaten, Temperaturfaktoren (x 10^2) und Populationsparameter (P.P.) von $((PyH)_3Cl)(AlCl_4)_2$; Standardabweichungen in Klammern

ATOM	X	Y	Z	U11/U	U22	U33	U12	U13	U23	P.P.
CL2	0.15378(23)	.025320(89)	0.75345(20)	11.0(2)	7.7(1)	10.4(1)	0.6(1)	0.2(1)	-1.1(1)	1.00
CL1	0.42055(21)	.319410(90)	0.72461(19)	10.0(1)	9.6(1)	8.4(1)	-0.8(1)	0.56(10)	-0.2(1)	1.00
N01	0.14234(72)	0.25237(55)	0.50126(71)	8.3(5)	10.9(6)	8.3(4)	-1.0(5)	2.6(3)	-0.7(4)	1.00
C11	0.0483(15)	0.30226(43)	0.4223(12)	12.3(8)	8.0(6)	9.4(6)	1.8(7)	2.8(5)	2.4(5)	1.00
C12	-0.0865(15)	0.28136(80)	0.3392(11)	9.5(9)	17.0(11)	8.3(6)	4.3(8)	0.1(5)	1.6(7)	1.00
C13	-0.1317(12)	0.2078(11)	0.3301(11)	8.2(7)	22.7(14)	7.7(6)	-2.8(9)	0.7(5)	-3.2(8)	1.00
C14	-0.0303(16)	0.15391(45)	0.4093(14)	12.3(9)	9.0(6)	11.6(7)	-4.8(7)	6.4(6)	-3.6(6)	1.00
C15	0.1042(13)	0.17803(58)	0.49576(89)	12.6(8)	7.0(6)	8.2(5)	1.1(6)	3.3(5)	0.8(5)	1.00
N02	0.30863(93)	-0.03386(47)	1.09512(91)	11.4(6)	9.5(5)	9.0(5)	-2.5(5)	0.5(4)	1.0(4)	1.00
C21	0.4066(11)	-0.09121(59)	1.0797(11)	8.7(6)	8.4(6)	9.8(7)	-0.3(5)	1.1(5)	-1.9(6)	1.00
C22	0.46765(84)	-0.12788(41)	1.2114(18)	6.6(6)	9.6(6)	13.0(8)	0.3(4)	0.4(6)	0.2(7)	1.00
C23	0.4358(10)	-0.10744(67)	1.3668(15)	6.3(6)	14.6(9)	9.4(7)	-3.7(6)	-2.5(5)	2.9(6)	1.00
C24	0.3348(14)	-0.04596(78)	1.3887(13)	11.0(9)	15.6(10)	9.2(7)	-7.4(7)	3.6(6)	-6.0(7)	1.00
C25	0.26922(99)	-0.01042(42)	1.2398(20)	10.6(7)	8.6(6)	14.8(8)	-1.6(5)	3.3(8)	-2.2(7)	1.00

Tab. 8.4:
Atomkoordinaten, Temperaturfaktoren (x 10^2) und Populationsparameter (P.P.) von PyHCl;
Standardabweichungen in Klammern.

9. Literaturverzeichnis

1) W.B. Jensen, Chem. Rev., 78, 1 (1978)

2) H. Ulich, W. Nespital, Angew. Chem., 44, 750 (1931)

3) siehe jährliche Literaturübersicht im
Journal of Organometallic Chemistry

4) C. Friedel, M.J. Crafts,
Compt. rend. hebdom. séances (Paris), 85, 74 (1877)

5) N.N. Greenwood, K. Wade,
"Friedel Crafts and Related Reactions", Vol. 1,
Ed.: G.A. Olah; Interscience, New York (1963)

6) E.O. Fischer, H.-P. Fritz, Angew. Chem., 73, 353 (1961)

7) S.E. Rasmussen, N.C. Broch, Chem. Commun., 289 (1965)

8) H. Sinn, W. Kaminsky, Adv. Organomet. Chem., 18, 99 (1980)

9) B. Bogdanovic, Adv. Organomet. Chem., 17, 105 (1979)

10) Y. Sakurada, M.L. Huggins, W.R. Anderson Jr.,
J. Phys. Chem., 68, 1934 (1964)

11) F.A. Cotton, G. Wilkinson,
"Advanced Inorganic Chemistry", 3. Ed., Interscience (1972)

12) S.A. Polushchuk, G.F. Krysenko, M.V. Barinova,
Koord. Khim., 1, 266 (1975)

13) T. Takeshita, W.E. Frankle, Tetrahedron Lett., 56, 5913 (1968)

14) G.A. Anderson, F.R. Forgaard, A. Haaland,
Acta Chem. Scand., 26, 1947 (1972)

15) A. Almenningen, G. Gundersen, T. Haugen, A. Haaland
Acta Chem. Scand., 26, 3928 (1972)

16) A. Almenningen, A. Haaland, T. Haugen, D.P. Novak
Acta Chem. Scand., 27, 1821 (1973)

17) A. Almeningen, L. Fernholt, A. Haaland,
J. Organomet. Chem., 145, 109 (1978)

18) Armin Weiss, R. Plass, Alarich Weiss,
Z. anorg. allg. Chem., 283, 390 (1956)

19) K. Wakatsuki, G. Matsubayashi, T. Tanaka,
Org. Magn. Res. 5, 423 (1973)

20) J.Y. Corey, R. Lamberg,
Inorg. Nucl. Chem. Lett., 8, 275 (1972)

21) M. Becke-Goehring, P.B. Hormuth,
Z. anorg. allg. Chem., 369, 105 (1969)
22) A. Schmidpeter, H. Brecht, Angew. Chem., 79, 535 (1968)
23) A.H. Cowley, M.C. Cushner, R.E. Davies, P.E. Riley,
Inorg. Chem., 20, 1179 (1981)
24) C.W. Heitsch, C.E. Nordman, R.W. Parry,
Inorg. Chem., 2, 508 (1963)
25) J.A.K. Howard, L.E. Smart, C.J. Gilmore,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 477 (1976)
26) I.R. Beattie, P.J. Jones, J.A.K. Howard, L.E. Smart,
C.J. Gilmore, J.W. Akitt, J. Chem. Soc. Dalton, 528 (1979)
27) G. Beran, K. Dymock, H.A. Patel, A.J. Carty, P.M. Boorman,
Inorg. Chem., 11, 896 (1972)
28) M.H. Dilke, D.D. Eley, M.G. Sheppard,
Trans. Faraday Soc., 46, 261 (1950)
29) D.D. Eley, H. Watts, J. Chem. Soc., 1914 (1952)
30) D.D. Eley, H. Watts, J. Chem. Soc., 1319 (1954)
31) R.E. van Dyke, T.S. Harrison, J.A.C.S., 73, 402 (1951)
32) R.E. van Dyke, T.S. Harrison, J.A.C.S., 73, 575 (1951)
33) R.E. van Dyke, H.E. Crawford, J.A.C.S., 73, 2022 (1951)
34) J.W. Wilson, I.J. Worrall, J. Chem. Soc. (A), 316 (1968)
35) J.W. Wilson, I.J. Worrall,
Inorg. Nucl. Chem. Lett., 3, 57 (1967)
36) J.W. Wilson, I.J. Worrall, J. Chem. Soc. (A), 392 (1967)
37) E. Schulz, Dissertation, Frankfurt/Main (1975)
38) D.H. Brown, D.T. Stewart, D.E.H. Jones,
Spectrochim. Acta, 29A, 213 (1972)
39) I.R. Beattie, G.A. Ozin, J. Chem. Soc. (A), 2373 (1968)
40) J.W. Wilson, I.J. Worrall,
J. inorg. nucl. Chem., 30, 715 (1968)
41) A.K. Wick, Helv. Chim. Acta, 51, 85 (1968)
42) M. Dalibart, J. Derouault, M.T. Forel,
J. Mol. Struct., 70, 199 (1981)
43) I.R. Beattie, G.A. Ozin, H.E. Blayden,
J. Chem. Soc. (A), 2535 (1969)

44) A. Ahmed, W. Schwarz, J. Weidlein,
Z. anorg. allg. Chem., 434, 207 (1977)
45) E.B. Lobkovskii, I.I. Korobov, K.N. Semenenko
Zh. Struct. Khim., 19, 1063 (1978)
46) J.A.A. Ketelaar, Z. Krist., 85, 119 (1933)
47) F. Hanic, K. Matiasovsky, D. Stempelova,M. Malinovsky
Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 32, 309 (1962)
48) J.A.A. Ketelaar, Z. Krist., 90, 237 (1935)
49) J.A.A. Ketelaar, C.H. MacGillavry, P.A. Renes,
Rec. Trav. Chim., 66, 501 (1947)
50) K. Sasvári, Acta Phys. Acad. Sci. Hung., 9, 195 (1958)
51) P.A. Renes, C.H. MacGillavry,
Rec. Trav. Chim., 64, 275 (1945)
52) D.D. Eley, J.H. Taylor, S.C. Wallwork,
J. Chem. Soc. 3867 (1961)
53) R. Kniep, P. Blees, W. Poll, Angew. Chem., 94, 370 (1982)
54) A.F. Wells
"Structural Inorganic Chemistry", 4. Auflage
Clarendon Press, Oxford (1975)
55) R. Westrik, C.H. MacGillavry, Acta Cryst., 7, 764 (1954)
56) W. Fischer, O. Rahlfs, Z. anorg. allg. Chem., 205, 1 (1932)
57) K.J. Palmer, N. Elliot, J.A.C.S., 60, 1852 (1938)
58) P.A. Akisin, N.G. Rambidi et al.,
Sov. Phys. Crystallogr., 4, 167 (1960)
59) R.L. Harris, R.E. Wood, H.L. Ritter, J.A.C.S., 73, 3151 (1951)
60) H. Ulich, Z. phys. Chem. A (Bodenstein Festband), 423 (1931)
61) D.D. Eley, P.J. King, Trans. Faraday Soc., 47, 1287 (1951)
62) F. Fairbrother, N. Scott, H. Prophet,
J. Chem. Soc. (London), 1164 (1956)
63) D.H. Brown, W.J. Wallace, J.A.C.S., 75, 6265 (1953)
64) G. Allegra, G. Perego, A. Immirzi, Makromol. Chem.,
Makromol. Chem., 61, 69 (1963)
65) P.H. Lewis, R.E. Rundle, J. Chem. Phys., 21, 986 (1953)
66) R.G. Vranka, E.L. Amma, J.A.C.S., 89, 3121 (1967)
67) J.C. Huffman, W.E. Streib,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 911 (1971)

68) J.F. Malone, W.S. McDonald,
J. Chem. Soc. Dalton, 2646 (1972)
69) J.F. Malone, W.S. McDonald,
J. Chem. Soc. Dalton, 2649 (1972)
70) K.N. Semenenko, E.B. Lobkovskii, V.B. Polyakova, I.I. Korobov,
O.V. Kravchenko, Koord. Khim., 4, 1649 (1978)
71) D.F. Grant, R.C. Killean, J.L. Lawrence,
Acta Cryst., B25, 377 (1969)
72) J.L. Atwood, P.A. Milton, J. Organomet. Chem., 52, 275 (1973)
73) J.L. Atwood, S.K. Seale, D.H. Roberts,
J. Organomet. Chem., 51, 105 (1973)
74) C.D. Whitt, L.M. Parker, J.L. Atwood,
J. Organomet. Chem., 32, 291 (1971)
75) E.B. Lobkovskii, K.N. Semenenko,
J. Struct. Chem., 16, 138 (1975)
76) K.N. Semenenko, N.Ya. Turova,
Russ. J. Inorg. Chem., 10, 1535 (1965)
77) J.M. Le Carpentier, R. Weiss, Acta Cryst., B28, 1437 (1972)
78) B. Chevrier, J.M. Le Carpentier, R. Weiss,
Acta Cryst., B28, 2659 (1972)
79) J.L. Atwood, G.D. Stucky, J.A.C.S., 89, 5362 (1967)
80) U. Thewalt, M. Burger, Angew. Chem., 94, 646 (1982)
81) N.A. Bailey, P.H. Bird, M.G.H. Wallbridge,
Chem. Commun., 438 (1965)
82) N.A. Bailey, P.H. Bird, M.G.H. Wallbridge,
Chem. Commun., 287 (1966)
83) N.A. Bailey, P.H. Bird, M.G.H. Wallbridge,
Inorg. Chem., 7, 1575 (1968)
84) E.B. Lobkovskii, M.A. Simonov, Koord. Khim., 1, 703 (1975)
85) E.B. Lobkovskii, A.L. Dorosinskii, K.N. Semenenko
J. Struct. Chem. USSR, 15, 61 (1974)
86) E.B. Lobkovskii, V.B. Polyakova, S.P. Shilkin, K.N. Semenenko
J. Struct. Chem. USSR, 16, 66 (1975)
87) G.J. Palenik, Acta Cryst., 17, 1573 (1964)
88) M. Bonamico, Chem. Commun., 5, 135 (1966)

89) A.I. Yanovskii, V.A. Kozunov, N.Ya. Turova, N.G. Furmanova, Yu.T. Struchkov, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 244, 119 (1979)
90) P.L. Bellavance, E.R. Corey, G.W. Hey, Inorg. Chem., 16, 462 (1977)
91) V.A. Kozunov, N.Ya. Turova, A.V. Novoselova, siehe Chemical Abstracts, 86, 25354g
92) D.R. Buchanan, P.M. Harris, Acta Cryst., B24, 953 (1968)
93) O.A. D'yachenko, L.O. Atovmyan, J. Struct. Chem., 16, 73 (1975)
94) K.N. Semenenko, A.P. Chavgun, V.B. Polyakova, A.L. Dorosinskii, A.A. Plakhtii, Zh. Neorg. Khim., 15, 2890 (1970)
95) K.N. Semenenko, A.L. Dorosinskii, E.B. Lobkovskii J. Struct. Chem., 14, 700 (1973)
96) N. Sklar, B. Post, Inorg. Chem., 6, 669 (1967)
97) J. Nouet, Acta Cryst., B37, 32 (1981)
98) N.C. Baenzinger, Acta Cryst., 4, 2162 (1951)
99) G. Mairesse, P. Barbier, J.-P. Wignacourt, F. Baert, Cryst. Struct. Commun., 6, 15 (1977)
100) G. Mairesse, P. Barbier, J.-P. Wignacourt, A. Rubbens, F. Wallart, Can. J. Chem., 56, 764 (1978)
101) G. Mairesse, P. Barbier, J.-P. Wignacourt, Acta Cryst., B34, 1328 (1978)
102) G. Mairesse, P. Barbier, J.-P. Wignacourt, Acta Cryst., B35, 1573 (1979)
103) G. Cardinal, R.J. Gillespie, J.F. Sawyer, J.E. Vekris J. Chem. Soc. Dalton, 765 (1982)
104) U. Thewalt, K. Berhalter, P. Müller, Acta Cryst., B38, 1280 (1982)
105) R.C. Gearhart, J.D. Beck, R.H. Wood, Inorg. Chem., 14, 2413 (1975)
106) H. Lueth, E.L. Amma, J.A.C.S., 91, 7515 (1969)
107) T.W. Couch, D.A. Lokken, J.D. Corbett, Inorg. Chem., 11, 357 (1972)
108) N.W. Richards, N.W. Gregory, J. Phys. Chem., 69, 239 (1965)
109) G. Meyer, Z. anorg. allg. Chem., 436, 87 (1977)
110) J.A. Ibers, Acta Cryst., 4, 216 (1951)

111) J.A. Ibers, Acta Cryst., 15, 967 (1962)
112) G.A. Jeffrey, G.S. Parry, R.L. Mozzi
J. Chem. Phys., 25, 1024 (1956)
113) E. Rytter, B.E.D. Rytter, H.A. Öye,
Acta Cryst., B31, 2177 (1975)
114) E. Rytter, B.E.D. Rytter, H.A. Öye, J. Krogh-Moe
Acta Cryst., B29, 1541 (1973)
115) U. Thewalt, F. Stollmaier, Angew. Chem. Suppl. 209 (1982)
116) J.L. Atwood, R.E. Cannon, J. Organomet. Chem., 47, 321 (1973)
117) J.L. Atwood, W.R. Newberry III,
J. Organomet. Chem., 87, 1 (1975)
118) J.L. Atwood, J.M. Cummings,
J. Cryst. Mol. Struct., 7, 257 (1977)
119) R.D. Rogers, L.B. Stone, J.L. Atwood
Cryst. Struct. Commun., 9, 143 (1980)
120) J.L. Atwood, W.R. Newberry III,
J. Organomet. Chem., 42, C77 (1975)
121) J.L. Atwood, W.R. Newberry III,
J. Organomet. Chem., 66, 15 (1974)
122) J.L. Atwood, W.R. Newberry III,
J. Organomet. Chem., 65, 145 (1974)
123) R. Shakir, M.J. Zaworotko, J.L. Atwood,
J. Organomet. Chem., 171, 9 (1979)
124) J.L. Atwood, D.C. Hrncir, R.D. Rogers, J.A.K. Howard,
J.A.C.S, 103, 6787 (1981)
125) G.M. Sheldrick, W.S. Sheldrick, J. Chem. Soc. (A), 2279 (1969)
126) G.A. Jeffrey, G.S. Parry, J. Chem. Phys., 23, 406 (1955)
127) H.M.M. Shearer, R. Snaith, J.D. Sowerby, K. Wade,
Chem. Commun., 1275 (1971)
128) M.J. Zaworotko, J.L. Atwood, Inorg. Chem., 19, 268 (1980)
129) H. Hess, A. Hinderer, S. Steinhauser,
Z. anorg. allg. Chem., 377, 1 (1970)
130) S.K. Seale, J.L. Atwood, J. Organomet. Chem., 73, 27 (1974)
131) A. Ahmed, W. Schwarz, Acta Cryst., B33, 3574 (1977)
132) A. Ahmed, W. Schwarz, H. Hess,
Z. Naturforschung, 33b, 43 (1978)

133) K.N. Semenenko, E.B. Lobkovskii, B.L. Tarnopol'skii,
M.A. Simonov, J. Struct. Chem., 17, 915 (1976)
134) H.D.Hausen, F. Gerstner, W. Schwarz
J. Organomet. Chem., 145, 277 (1978)
135) G.M. McLaughlin, G.A. Sim, J.D. Smith,
J. Chem. Soc. Dalton, 2197 (1972)
136) J.L. Atwood, G.D. Stucky, J.A.C.S., 92, 285 (1970)
137) K.N. Semenenko, E.B. Lobkovskii, A.L. Dorosinskii
Zh. Strukt. Khim., 13, 743 (1972)
138) T.R.R. McDonald, W.S. McDonald, Acta Cryst., B28, 1619 (1972)
139) G. del Piero, M. Cesari, G. Dozzi, A. Mazzei,
J. Organomet. Chem., 129, 281 (1977)
140) U. Thewalt, I. Kawada, Chem. Ber., 103, 2754 (1970)
141) G. del Piero, M. Cesari, G. Perego, S. Cucinella, E. Cernia
J. Organomet. Chem., 129, 289 (1977)
142) G. del Piero, G. Perego, S. Cucinella, M. Cesari, A. Mazzei,
J. Organomet. Chem., 136, 13 (1977)
143) P.B. Hitchcock, G.M. McLaughlin, J.D. Smith, K.M. Thomas,
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 934 (1973)
144) S. Amirkhalili, P.B. Hitchcock, J.D. Smith,
J. Chem. Soc. Dalton, 1206 (1979)
145) L. Pauling,
Die Natur der chemischen Bindung; 2. Auflage
Verlag Chemie (Weinheim)
146) C. Glidewell, Inorg. Chem. Acta., 12, 219 (1975)
147) A. Bondi, J. Phys. Chem., 68, 441 (1964)
148) D. Mootz,
6th European Crystallographic Meeting, Barcelona (1980)
149) D. Mootz, Daten zur Kristallstruktur des Pyrydintrihydrats,
aus: K.H. Töpel, Dissertation, Frankfurt/Main (1981)
150) C.K. Johnson, ORTEP, FORTRAN-Thermal-Ellipsoid Plot Program
for Crystal Structures Illustrations ORNL,
3794, Revised Oak Ridge National Labratory

151) E.R. Howells, D.C. Phillips, D. Rogers,
Acta Cryst. A, 3, 210 (1950)
152) Int. Tables for X-Ray Crystallography, Vol I-IV,
Kynoch Press (1965, 1959, 1962, 1974), Birmingham
153) C.G. Vonk, E.H. Wiebenga, Acta Cryst., 12, 859 (1959)
154) M. Hargittai, I. Hargittai, V.P. Spiridonov, M. Pelissier,
J.F. Labarre, J. Mol. Struct., 24, 27 (1975)
155) A.H. Cowley, M.C. Cushner, P.E. Riley,
J.A.C.S., 102, 624 (1980)
156) V.R. Magnuson, G.D. Stucky, J.A.C.S., 91, 2544 (1969)
157) S. Pohl, Z. Naturforsch., 32b, 1342 (1975)
158) K. Gosling, G.M. McLaughlin, G.A. Sim, J.D. Smith,
Chem. Commun., 1617 (1970)
159) F. Gerstner, W. Schwarz, H.D.Hausen, J. Weidlein,
J. Organomet. Chem., 175, 33 (1979)
160) W.S. McDonald, Acta Cryst., B25, 1385 (1969)
161) G. Perego, G. del Piero, M. Cesari, A. Zazetta, G. Dozzi,
J. Organomet. Chem., 87, 53 (1975)
162) M. Cesari, G. Perego, G. del Piero, S. Cucinella, E. Cernia,
J. Organomet. Chem., 78, 203 (1974)
163) M. Cesari, G. Perego, G. del Piero, M. Corbellini,
A. Immirzi, J. Organomet. Chem., 87, 43 (1975)
164) G. Perego, M. Cesari, G. del Piero, A. Balducci, E. Cernia,
J. Organomet. Chem., 87, 33 (1975)
165) P.B. Hitchcock, J.D. Smith, K.M. Thomas,
J. Chem. Soc. Dalton, 1433 (1976)
166) V.S. Mastruykov, A. Golubinskii, L.V. Vilkov,
J. Struct. Chem. USSR, 20, 788 (1979)
167) W.R. McWhinnie, J.D. Miller,
Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 12, 135 (1969)
168) R.W.H. Small, I.J. Worrall, Acta Cryst., B38, 932 (1982)
169) G. Beran, A.J. Carty, H.A. Patel, G.J. Palenik,
Chem. Commun., 222 (1970)
170) G.J. Palenik, K. Dymock, Amer. Cryst. Assoc.,
Abstr. Papers (Spring Meeting), 137 (1974)
171) R. Restivo, G.J. Palenik, J. Chem. Soc. Dalton, 341 (1972)
172) J.V. Brencic, Z. anorg. allg. Chem., 403, 218 (1974)

173) J.V. Brencic, I. Leban, Acta Cryst., B38, 1292 (1982)
174) J.V. Brencic, I. Leban,
Z. anorg. allg. Chem., 445, 251 (1978)
175) J.V. Brencic, I. Leban,
Z. anorg. allg. Chem., 465, 173 (1980)
176) J.V. Brencic, I. Leban, M. Slokar,
Acta Cryst., B36, 698 (1980)
177) K.H. Töpel, Dissertation, Frankfurt/Main (1981)
178) P. Pullmann, K. Hensen, J.W. Bats,
Z. Naturforsch., 37b, 1312 (1982)
179) G.W.A. Fowles, P.T. Greene, Chem. Commun., 971 (1967)
180) M.V. Veidis, G.J. Palenik, Chem. Commun., 586 (1969)
181) I. Sinclair, R.W.H. Small, I.J. Worrall,
Acta Cryst., B37, 1290 (1981)
182) M.A. Porai-Koshits, Akad. Nauk. SSSR, 10, 117 (1954)
183) A.S. Antsyshkina, M.A. Porai-Koshits,
Kristallografiya, 3, 684 (1958)
184) I.S. Kerr, D.J. Williams, Acta Cryst., B33, 3589 (1977)
185) G.D. Andreetti, G. Bocelli, P. Sgarabotto,
Cryst. Struct. Cuommun., 1, 51 (1972)
186) J. Lipkowski, Acta Cryst., B38, 1745 (1982)
187) J. Lipkowski, P. Sgarabotto, G.D. Andreetti,
Acta Cryst., B38, 416 (1982)
188) J. Lipkowski, G.D. Andreetti, Acta Cryst., B38, 607 (1982)
189) J. Lipkowski, P. Sgarabotto, G.D. Andreetti,
Acta Cryst., B36, 51 (1980)
190) S. Halut-Desportes, C. Bois, Acta Cryst., B35, 2205 (1979)
191) S. Halut-Desportes, Acta Cryst., B33, 599 (1977)
192) M.A. Porai-Koshits, A.S. Antsyshkina,
Kristallografiya, 3, 676 (1958)
193) H. Hartl, I. Brüdgam, Acta Cryst., B36, 162 (1980)
194) C.W. Reimann, A.D. Mighell, F.A. Mauer,
Acta Cryst., 23, 135 (1967)
195) A.D. Mighell, C.W. Reimann, A. Santoro,
Acta Cryst., B25, 595 (1969)
196) L.S. Bartell, J. Chem. Ed., 45, 18 (1970)
197) R.J. Gillespie, J. Chem. Ed., 47, 18 (1970)

198) R.F. Zahrobsky, J.A.C.S., 93, 3313 (1971)
199) A.J. Carty, D.G. Tuck, Prog. Inorg. Chem., 19, 243 (1975)
200) M. Webster, H.E. Blayden, J. Chem. Soc. (A), 2443 (1969)
201) I.R. Beattie, M. Milne, M. Webster, H.E. Blayden, P.J. Jones, R.C.G. Killiean, J.L. Lawrence, J. Chem. Soc. (A), 482 (1969)
202) R. Hulme, G.J. Leigh, I.R. Beattie, J. Chem. Soc., 366 (1960)
203) V.A. Bain, R.C.G. Killean, M. Webster,
Acta Cryst., B25, 156 (1969)
204) H.-N. Adams, J. Strähle
Z. anorg. allg. Chem., 485, 65 (1982)
205) H.-N. Adams, W. Hiller, J. Strähle,
Z. anorg. allg. Chem., 485, 81 (1982)
206) J. Derouault, M.T. Forel, Inorg. Chem., 16, 3207 (1977)
207) T. Okuda, H. Ohta, H. Ishihara, K. Yamada, H. Negita,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, 2721 (1980)
208) D.H. Brown, D.J. Stewart,
J. inorg. nucl. Chem., 32, 3751 (1970)
209) R.A. Walton, J. inorg. nucl. Chem., 32, 2875 (1970)
210) G. Klebe, Dissertation, Frankfurt/Main (1982)
211) C. Rérat, Acta Cryst., 15, 427 (1962)
212) H. Hartl, Acta Cryst., B31, 1781 (1975)
213) A.J. Serewicz, B.K. Robertson, E.A. Meyers,
J. Phys. Chem., 69, 1915 (1965)
214) Y. Takeuchi, R. Pepinsky, Z. Kristall., 109, 29 (1957)
215) P.A. Tucker, P.A. Kroon, Acta Cryst., B29, 2967 (1973)
216) M.G.B. Drew, D.F. Lewis, R.A. Walton
J. inorg. nucl. Chem. Lett., 6, 163 (1970)
217) R.F. Copeland, S.H Conner, E.A. Meyers,
J. Phys. Chem., 70, 1288 (1966)
218) S.K. Porter, R.A. Jacobson,
Cryst. Struct. Commun., 1, 431 (1972)
219) J. Emsley, Quat. Rev., 9, 91 (1980)
220) A. Novak, Structure and Bonding, 18, 177 (1974)
221) C.H. Matthews, D.F.R. Gilson, Can. J. Chem., 48, 2625 (1970)
222) J.A. Ripmeester, Can. J. Chem., 54, 3453 (1976)
223) F. Kaufler, E. Kunz,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 42, 385 (1909)

224) J.W. Shuppert, C.A. Angell, J. Chem. Phys., 67, 3050 (1977)
225) A.J. Easteal, C.A. Angell, J. Phys. Chem., 74, 3987 (1970)
226) C.A. Angell, J.W. Shuppert, J. Phys. Chem., 84, 538 (1980)
227) C.A. Angell, I.M. Hodge, P.A. Cheeseman,
in "Molten Salts"; Ed.: J.P. Pemsler,
The Electrochemical Society, London (1976), Seite 138
228) C. Stålhandske, Acta Chem. Scand., 26, 2962 (1972)
229) H.A. Levy, S.W. Peterson, Phys. Rev. (U.S.A.), 86, 5 (1952)
230) H.A. Levy, S.W. Peterson, Phys. Rev. (U.S.A.), 86, 766 (1952)
231) R.W.G. Wyckoff, Amer. J. Sci., 53, 177 (1922)
232) J.L. Martin, G.B. Baker, Acta Cryst., B34, 2176 (1978)
233) J. Lindgren, I. Olovsson, Acta Cryst., B24, 549 (1968)
234) J.M. Broomhead, Acta Cryst., 4, 92 (1951)
235) K. Sakurai, Y. Tomiie, Acta Cryst., 5, 293 (1952)
236) Chung Hoe Koo, Bull. Chem. Soc. Jpn., 38, 286 (1965)
237) G.V. Gurskaya, Kristallografiya, 9, 839 (1964)
238) G. Plong-Sörensen, E.K. Andersen,
Acta Cryst., B38, 671 (1982)
239) A. Shimada, Y. Okaya, M. Nakamura,
Acta Cryst., 8, 819 (1955)
240) J.D. Dunitz, P. Strickler, Helv. Chim. Acta, 48, 1450 (1965)
241) J.D. Dunitz, P. Strickler, Helv. Chim. Acta, 49, 2502 (1966)
242) C.J. Brown, Acta Cryst., 2, 228 (1949)
243) A. Domenicano, E.F. Serantoni, L. Riva di Sanseverino,
Acta Cryst., B33, 1664 (1977)
244) G. Tsoucaris,
aus: F. Genet, Bull. Soc. Fr. Miner. Crist., 88, 463 (1965)
245) R. Chandrasekaran, Acta Cryst., B25, 369 (1969)
246) K.W. Muir, J.C. Speakman, J. Chem. Research (S), 277 (1979)
247) C. Rérat, Acta Cryst., 13, 72 (1960)
248) C. Lecomte, J. Protas, B. Branchin, J.J. Delpuech,
Cryst. Struct. Commun., 4, 477 (1975)
249) C. Rérat, Acta Cryst., 13, 459 (1960)
250) J. Lindgren, N. Arran, Acta Chem Scand., 26, 3043 (1972)
251) F. Genet, Bull. Soc. Fr. Miner. Crist., 88, 463 (1965)

252) T. Ottersen, Acta Chem. Scand., A29, 637 (1975)
253) J. Lindgren, I. Olovsson, Acta Cryst., B24, 554 (1968)
254) J.S. Sherfinski, R.E. Marsh, Acta Cryst., B31, 1073 (1975)
255) A. Laurent, Acta Cryst., 21, 710 (1966)
256) M. Chao, E. Schempp, R.D. Rosenstein,
Acta Cryst., B33, 1820 (1977)
257) A. Laurent, Acta Cryst., 18, 799 (1965)
258) J.H. Bryden, Acta Cryst., 10, 677 (1957)
259) Y. Okaya, R. Pepinsky, Acta Cryst., 10, 681 (1957)
260) S.A. Mason, J.C.B. White, A. Woodlock,
Tetrahed. Lett., 59, 5219 (1969)
261) D.J. Haas, D.R. Harris, H.H. Mills,
Acta Cryst., 19, 676 (1965)
262) W. Jeitschko, E. Parthé,
Metallurgy Department, Univ. of Pennsylvania, Philadelphia
263) F.H. Moore, Acta Cryst., 16, 1169 (1963)
264) H. Fueß, "Neutrons in Biology", Ed.: D.L. Worcester,
Elsevier (Holland), im Druck
265) J.C.P.D.S.-Powder Diffraction File, Kartei-Nr.: 22-10
266) J.Y. Bottero, J.M. Cases, F. Fiessinger, J.E. Poirier
J. Phys. Chem., 84, 2933 (1980)
267) J.C.P.D.S.-Powder Diffraction File, Kartei-Nr.: 20-11
268) J.W. Wilson, I.J. Worrall,
J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 1205 (1969)
269) Fam Van Cha, V.M. Samoilenko,
Soviet Progr. Chem., 37, 7 (1971)
270) H. Nöth, R. Rurländer, P. Wolfgardt,
Z. Naturforschung, 37b, 29 (1982)
271) J. Derouault, P. Granger, M.T. Forel,
Inorg. Chem., 16, 3214 (1977)
272) G. Heublein, W. Kümpfel, H. Schütz,
Z. Chem., 18, 34 (1978)
273) H.H. Perkampus, U. Krüger,
Ber. Bunsenges., 71, 439 (1967)
274) B. Glavincevski, S.K. Brownstein,
Can. J. Chem., 59, 3012 (1981)
275) A.D. Davies, Z. Florjanczyk, E. Lusztyk,
J. Organomet. Chem., 229, 215 (1982)

276) R.E. Connick, D.N. Fiat, J. Chem. Phys., 39, 1349 (1963)
277) R.L. Richards, A. Thompson, J. Chem. Soc (A), 1244 (1967)
278) R.L. Richards, A. Thompson, J. Chem. Soc (A), 1248 (1967)
279) J. Crea, S.F. Lincoln, Inorg. Chem., 11, 1131 (1972)
280) L.I. Belen'kii, S. Bogdanov, J.B. Karmanova,
Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci., 28, 1599 (1979)
281) J.-P. Laussac, Org. Magn. Res., 12, 237 (1979)
282) J.-P. Laussac, J.-P. Laurent, G. Commenges,
Org. Magn. Res., 7, 72 (1975)
283) H. Haraguchi, S. Fujiwara, J. Phys. Chem., 73, 3467 (1969)
284) J.F. Hon, Mol Phys., 15, 57 (1968)
285) I.Y. Ahmed, C.D. Schmulbach, Inorg. Chem., 11, 228 (1972)
286) V.P. Tarasov, V.I. Privalov, Ya.A. Buslaev,
J. Struct. Chem., 19, 866 (1978)
287) J.W. Akitt, R.H. Duncan, J. Magn. Reson., 25, 391 (1977)
288) J.W. Akitt, R.H. Duncan, P.J. Jones,
J. Magn. Reson., 34, 435 (1979)
289) F.W. Wehrli, R. Hoerdt, J. Magn. Reson., 42, 334 (1981)
290) F.W. Wehrli, S. Wehrli, J. Magn. Reson., 44, 197 (1981)
291) M. Dalibart, M. Fouassier, M.T. Forel,
J. Mol. Struct., 36, 7 (1977)
292) M. Dalibart, J. Derouault, M.T. Forel, P. Caillet,
J. Mol. Struct., 63, 233 (1980)
293) M. Dalibart, J. Derouault, P. Granger,
Inorg. Chem., 20, 3975 (1981)
294) M. Dalibart, J. Derouault, P. Granger,
Inorg. Chem., 21, 1040 (1982)
295) V.A. Plotnikov, M.L. Kaplan,
Isvest. Acad. Nauk. SSSR, Otdel Khim. Nauk., 256 (1948)
296) J.P. Romm, E.N. Guryanova,
Dokl. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim., 172, 618 (1967)
297) K.N. Semenenko, E.B. Lobkovskii, V.N. Fokin
Russ. J. Inorg. Chem., 18, 1443 (1973)
298) W. Libus, D. Puchalska, M. Walczak, Nature, 214, 480 (1967)
299) V. Gutmann, Angew. Chem., 82, 858 (1970)
300) H. Lehmkuhl, H.D. Kobs, Tetrahedron Letters, 29, 2505 (1965)
301) W. Kaim, J. Organomet. Chem., 215, 325 (1981)

302) W. Kaim, J. Organomet. Chem., 215, 337 (1981)
303) C.D. Schmulbach, J. inorg. nucl. Chem., 26, 745 (1964)
304) E.Y. Gorenbein, A.T. Beznis, G.G. Rusin
Russ. J. Inorg. Chem., 13, 997 (1968)
305) J.M. Broomhead, Acta Cryst., 1, 324 (1948)
306) E. Merck
"Molekularsiebe zum Trocknen von Gasen und organischen Lösungsmittel", Firmenschrift, Darmstadt
307) K. Hensen, Dissertation, Aachen (1962)
308) Apiezon H-Fett, Fa. APIEZON products Ltd., 4 York Road, London S.E.1
309) Die abgebildete Apparatur wurde mir freundlicherweise von Dr. G. Klebe zur Verfügung gestellt.
310) R.H. Blessing, P. Coppens, P. Becker,
J. Appl. Cryst., 7, 488 (1974)
311) D.R. Chipman, Acta Cryst., A25, 209 (1969)
312) M.S. Lehmann, F.K. Larson, Acta Cryst., A30, 580 (1974)
313) J.W. Bats, mündliche Mitteilung (1979)
314) J.M. Stewart, G.J. Krüger, H.L. Ammon, C. Dickinson, S.R. Hall "The XRAY-System" Version of June 1972, Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland (1972)
315) J.M. Stewart, "The XRAY-System" Version of June 1974, update Jan. 1975, Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland (1974 und 1975)
316) B.A. Frenz in "Proceedings of an Intern. Summer School on Cryst. Computing", S. 64, Twente, Netherlands (1978)
317) P. Main, L. Lessinger, M.M. Woolfson, G. Germain, J.P. Declerq "MULTAN", a Computer Programm for the Automatic Solution of Crystal Structures", Version 1977 und 1980, Univ. York
318) D.T. Cromer, J.B. Mann, Acta Cryst., A24, 321 (1968)
319) R.F. Stewart, E. Davidson, W. Simpson,
J. Chem. Phys., 42, 3175 (1965)
320) E.W. Hughes, W.N. Lipscomb, J.A.C.S., 68, 1970 (1946)
321) R.J.H. Clark, C.S. Williams, Inorg. Chem., 4, 356 (1965)
322) T.N. Huckerby, J.W. Wilson, I.J. Worrall,
J. Chem. Soc. (A), 1189 (1969)

Lebenslauf

Am 12.4.1949 wurde ich, Peter Pullmann, als Sohn des Ingenieurs Wilhelm Pullmann und seiner Ehefrau Gertrud, geb. Emmerich, in Frankfurt Main geboren. Hier erfolgte im April 1955 meine Einschulung in die Willemer-Schule. Nach vier Jahren wechselte ich an das Freiherr-vom-Stein Realgymnasium in Frankfurt Main, an dem ich im Juni 1968 das Abitur bestand. Nach Ableistung des Grundwehrdienstes (1.10.1968 bis 31.3.1970) nahm ich im April 1970 das Chemie-Studium an der Technischen Hochschule in Darmstadt auf, an der ich das Vordiplom im Juni 1973 abschloß. Mit Beginn des Wintersemesters 1973/74 führte ich das Chemie-Studium an der J.W. Goethe-Universität in Frankfurt Main bis zum Diplom im März 1978 fort. Die Diplomarbeit mit dem Thema "Untersuchungen an Dissoziationsgleichgewichten von Aluminiumchlorid-Pyridin-Addukten" wurde unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Karl Hensen am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie angefertigt. Seit April 1978 arbeite ich unter derselben Leitung an meiner Dissertation. Von Januar 1977 bis März 1981 war ich als Assistent im physikalisch-chemischen Praktikum tätig. Seit dem 26.10.1978 bin ich mit der Lehrerin Uta Pullmann, geb. Urmann, verheiratet und bin Vater eines viertel- und eines vierjährigen Sohnes.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren: Bartl, Becker, Bock, Comes, Eichenauer, Fritz, Fueß, Grobe, Habermehl, Hafner, Hartmann, Hensen, Hohmann, Kastner, Kessler, Kohlmaier, Korekawa, Kreher, Lichtenthaler, Lieser, Miehe, Quinkert, Rehm, Ried, Roesky, Sterzel, tom Dieck, Trömel, Unger, Weiss